目　　录

第 一 章

量子力学的基本概念

§1 波函数

按照波动力学，力学系统的一个纯粹态①在任何时刻由一波函数 Ψ 确定. 本书中所考虑的是原子或分子之类的力学系统，其中每一个都是由一定数目的粒子(电子和核)所组成. 波函数 Ψ 是粒子的坐标的复值函数，它依赖于时间，并假设其满足薛定谔方程:

$$H\Psi+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=0. \tag{1.1}$$

忽略自旋时，Ψ 中出现的坐标是 f 个粒子的正交坐标 q_g 或 x_g、y_g、z_g，脚标 g 从 1 取到 f. 哈密顿算符或能量算符 H 的定义如下: 设 $\mu=\mu_g$ 为任一粒子的质量，则经典哈密顿量用下式表示:

$$T+U=\sum_g\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(q), \tag{1.2}$$

$U(q)$为势能函数. 在此经典表示式中，必须用下列微分算符:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\ \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\ \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

代替动量分量 p_x、p_y、p_z，于是得到算符:

① 与"混合态"相对的"纯粹态"概念是冯·诺意曼 (J. von Neumann) 提出的，例如见其所著之《量子力学原理》(Principles of Quantum Mechanics).

$$H=\sum_g -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(q)$$
$$=\sum_g -\frac{\hbar^2}{2\mu_g}\Delta_g+U(q).$$

假定波函数 Ψ 在勒贝格(Lebesgue)意义上可积①，且在 q 空间上具有有限的平方积分：

$$\langle\Psi,\ \Psi\rangle=\int\Psi^*\Psi\,dq \tag{1.3}$$

(*号表示复共轭). 满足这些条件的函数 Ψ 构成希尔伯特空间. 此概念将在§2中加以更充分的讨论.

如积分(1.3)为零，则函数 Ψ 几乎处处为零，从而不确定任何状态. 如 $\langle\Psi,\ \Psi\rangle$ 不为零，可用一常数因子 λ 乘函数 Ψ，使 $\langle\Psi,\ \Psi\rangle$ 变为1，则函数被"归一化". 函数 Ψ 与 $\lambda\Psi$ 确定同一状态. 如 Ψ 是归一化的，则 $\Psi^*\Psi$ 在 q 空间中任何可测域 D 上的积分等于在 D 中找到该粒子系的几率. 这是波动力学的玻恩统计解释.

最重要的是系统的定态，即仅通过因子 $e^{-i\omega t}$ 依赖于时间的态：

$$\Psi=\psi(q)e^{-i\omega t}. \tag{1.4}$$

如 Ψ 满足(1.1)，则 ψ 必须满足方程

$$H\psi=E\psi,$$
此处
$$E=\hbar\omega. \tag{1.5}$$

方程(1.5)确定一本征值问题. 问题中的未知量是本征函数 ψ 和本征值 E. 只有 E 属于算符 H 的分立谱②时，本征函数才具有有限的平方积分. 在连续谱和粒子间的距离很大时，(1.4)形式的解的行为类似平面波，这时积分(1.3)成为无

① H. Lebesgue: «Leçons sur l'integration», Paris: 1904.

② "point spectrum"数学上称为点谱或离散谱——译者注.

穷大．但属于不同频率 ω 的函数 (1.4) 可通过积分合并成使积分(1.3)取有限值的波包.

为了表明这一点，考虑一个自由粒子的情况．在此情况下，能量算符为:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right), \tag{1.6}$$

而(1.5)的解是平面波:

$$\psi=e^{i(\boldsymbol{kq})};\quad (\boldsymbol{kq})=k_1x+k_2y+k_3z, \tag{1.7}$$

其中

$$E=\frac{\hbar^2}{2\mu}(\boldsymbol{kk}).$$

形如(1.7)的函数显然具有无限大的平方积分，但是借助于在$\boldsymbol{k}$-空间上积分，我们能构成平方积分为有限值的波包:

$$\psi(\boldsymbol{q})=(2\pi)^{-\frac{3}{2}}\iiint\varphi(\boldsymbol{k})e^{i(\boldsymbol{kq})}dk_1\,dk_2\,dk_3, \tag{1.8}$$

在整个 $\boldsymbol{k}$-空间上的三重积分定义为在 $\boldsymbol{k}$-空间有限部分上的积分的"均值极限"①．实际上普朗谢勒尔(Plancherel)定理阐明: $\boldsymbol{k}$-空间中具有有限平方积分的每一个函数 $\varphi(\boldsymbol{k})$，都在 q-空间中对应一个具有同样的平方积分的函数 $\psi(\boldsymbol{q})$，反之亦然．(1.8)的解为:

$$\varphi(\boldsymbol{k})=(2\pi)^{-\frac{3}{2}}\iiint\psi(\boldsymbol{q})e^{-i(\boldsymbol{kq})}\,dx\,dy\,dz, \tag{1.9}$$

q-空间上的积分按上述方式定义为均值极限.

在本书中，我们主要考虑属于分立谱的状态．对于这些状态而言，积分(1.3)为有限值，且能量 H 具有完全确定的值 E．更一般地说，在量子力学中每个可测量(如动量或动量矩)可用一个作用在 Ψ 上的线性算符 A 表示，如果 Ψ 是 A 的

① 当 $n\to\infty$ 时，如积分 $\int|\psi_n-\psi|^2dq$ 收敛于零，则称 $\psi=\psi(q)$ 是函数序列 ψ_n 的"均值极限"("limit in the mean")．

本征值为 λ 的本征函数，则量 A 在 Ψ 态中取 λ 值.

根据著名的玻尔频率公式，诸能量值 E 决定原子或分子的可见光谱. 在辐射场的作用下，原子可从具有较高能量 E_1 的状态跃迁到具有较低能量 E_2 的状态，或者相反，这时所发射或吸收的光的频率 $\omega'=2\pi\nu'$ 由下式给出：

$$E_1-E_2=h\nu'=\hbar\omega'. \tag{1.10}$$

各能量值 E 也称为光谱项. 为了光谱学的目的，用 hc 除以能量较为方便，这时得到波数或波长的倒数，单位为厘米$^{-1}$：

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{\omega}{2\pi c}=\frac{E}{2\pi\hbar c}=\frac{E}{hc}.$$

§2 希尔伯特空间

"希尔伯特空间"这一概念可用不同方式定义. 为了我们的目的，最简单的方式是从变量 q 的函数 φ 出发，φ 在勒贝格意义上可积，且 $\varphi^*\varphi$ 的积分有限. 若 $\varphi^*\varphi$ 的积分为零，则称 φ 为零函数. 若二函数之差 $\varphi-\psi$ 是零函数，则认为 φ 和 ψ 相等. 希尔伯特空间的一个矢量或元素定义为与给定函数 ψ 相等的一类函数 φ. 我们将不区分矢量和函数 ψ，因为这种逻辑上的差别在物理上是不重要的.

全体矢量的集合称为希尔伯特空间. 它是复矢量空间，即对于任意二元素 φ 和 ψ，定义了其和 $\varphi+\psi$，对于任意复数 a，定义了乘积 $a\varphi$，这些定义具有通常的性质. 此外，对任意一对 φ，ψ，定义其标积为 q 空间上的积分：

$$\langle\varphi,\psi\rangle=\int\varphi^*\psi dq, \tag{2.1}$$

显然，$\langle\varphi,\psi\rangle$ 是 $\langle\psi,\varphi\rangle$ 的复共轭量，对于常数 a，有下列各式：

$$\langle\varphi,\ a\psi\rangle=a\langle\varphi,\ \psi\rangle, \tag{2.2}$$

$$\langle a\varphi,\ \psi\rangle=a^*\langle\varphi,\ \psi\rangle, \tag{2.3}$$

$$\langle\varphi,\ \psi_1+\psi_2\rangle=\langle\varphi,\ \psi_1\rangle+\langle\varphi,\ \psi_2\rangle, \tag{2.4}$$

$$\langle\varphi_1+\varphi_2,\ \psi\rangle=\langle\varphi_1,\ \psi\rangle+\langle\varphi_2,\ \psi\rangle. \tag{2.5}$$

若二函数 φ, ψ 的标积为零，则称 φ, ψ 为正交. 标积的一种特殊情况是模平方:

$$\|\varphi\|^2=\langle\varphi,\ \varphi\rangle=\int\varphi^*\varphi dq=\int|\varphi|^2dq. \tag{2.6}$$

$\varphi+\psi$ 的模平方为:

$$\|\varphi+\psi\|^2=\langle\varphi+\psi,\ \varphi+\psi\rangle$$
$$=\langle\varphi,\ \varphi\rangle+\langle\varphi,\ \psi\rangle+\langle\psi,\ \varphi\rangle+\langle\psi,\ \psi\rangle.$$

如 φ 与 ψ 正交，此公式简化为"毕达哥拉斯定理"（见图 1):

$$\|\varphi+\psi\|^2=\|\varphi\|^2+\|\psi\|^2, \tag{2.7}$$

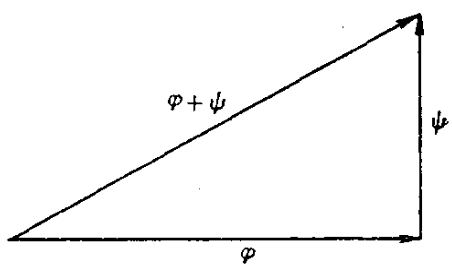


图 1

此定理包含下列推论:

如 $\langle\varphi,\ \psi\rangle=0$, 则

$$\|\varphi+\psi\|^2\geqq\|\varphi\|^2. \tag{2.8}$$

正交化

如函数序列 ψ_1, ψ_2, $\cdots$ 为非正交序列，则可用一正交序列 φ_1, φ_2, $\cdots$ 代替，使所有形如 $c_1\psi_1+\cdots+c_n\psi_n$ 的线性组合也可表示为 φ_1, $\cdots$, φ_n 的线性组合，反之亦然. φ_1, φ_2, $\cdots$按下述方式确定:

$$\psi_1=\varphi_1$$
$$\psi_2=a\varphi_1+\varphi_2$$
$$\psi_3=b\varphi_1+c\varphi_2+\varphi_3,\quad \text{等等}$$

若 φ_1 恰好为零，则 φ_1 可撇开. 若 φ_1 不为零，系数 a 可

按下列方式确定，以使 φ_2 和 φ_1 正交:

$$\langle\varphi_1,\ \varphi_2\rangle=\langle\varphi_1,\ \psi_2-a\varphi_1\rangle=\langle\varphi_1,\ \psi_2\rangle-a\langle\varphi_1,\ \varphi_1\rangle=0,$$

由此得出:
$$a=\frac{\langle\varphi_1,\ \psi_2\rangle}{\langle\varphi_1,\ \varphi_1\rangle}.$$

同样，若 φ_2 为零，则可撇开. 若不为零，系数 b 和 c 可按下式确定，以使 φ_3 与 φ_1, φ_2 正交:

$$b=\frac{\langle\varphi_1,\ \psi_3\rangle}{\langle\varphi_1,\ \varphi_1\rangle},\qquad c=\frac{\langle\varphi_2,\ \psi_3\rangle}{\langle\varphi_2,\ \varphi_2\rangle},$$

其他类推.

在由形如 $b_1\psi_1+\cdots+b_n\psi_n$ 的全体所组成的有限维子空间中，正交化程序最多经 n 步即可完成. 这时我们得到子空间中的一组正交基.

设 $\varphi_1,\ \cdots,\ \varphi_n$ 是全不为零的正交函数. 我们尝试用它们的线性组合

$$\psi'=c_1\varphi_1+\cdots+c_n\varphi_n, \tag{2.9}$$

尽可能地逼近函数 ψ.

对于 $n=2$ 的情况，可以形象地表述如下. 所有的矢量 $\psi'=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2$ 都位于平面 π 内. 令 P 与 P' 为矢量 ψ 和 ψ' 的端点. 我们要在平面内找一点 P' 尽可能接近于 P(见图 2).

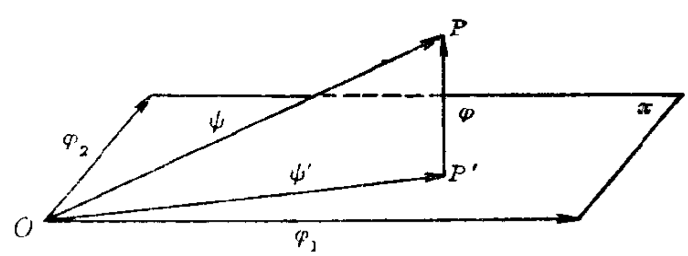


图 2

从 P 点向平面 π 作一垂线 PP' 就解决了这个问题. 如 ψ' 是矢量 OP' 而 φ 是矢量 $P'P$，则有:

$$\psi=\psi'+\varphi=\sum_{1}^{n} c_k \varphi_k+\varphi. \tag{2.10}$$

此问题与矢量序列 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n, \psi$ 正交化的问题是相同的. 集合的前 n 个矢量已正交，而最后一个矢量 ψ 用(2.10)所定义的 φ 取代即可. 为了使 φ 与 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 正交，如前所述，可按下列方式确定系数 $c_1, \cdots, c_n$:

$$c_k=\frac{\langle\varphi_k, \psi\rangle}{\langle\varphi_k, \varphi_k\rangle}, \tag{2.11}$$

若矢量 φ_k 已归一化，则:

$$c_k=\langle\varphi_k, \psi\rangle. \tag{2.12}$$

还须证明，ψ' 是最好的近似，或者从几何观点看就是，P 到 P' 的距离比 P 至 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 所张成的线性子空间中任意其他点 Q 的距离都近. 设 $\overrightarrow{OQ}=\psi''$ 是 $\varphi_1, \cdots, \varphi_n$ 的任意线性组合. 我们应证明下式:

$$\|\psi-\psi''\|^2 \geqq \|\psi-\psi'\|^2,$$

或将 $\psi=\psi'+\varphi$ 代入，即:

$$\|\varphi+\psi'-\psi''\|^2 \geqq \|\varphi\|^2.$$

此式是(2.8)的直接推论，因 $\psi'-\psi''$ 与 φ 正交. 从几何观点看，$\overrightarrow{QP}=\psi-\psi''$ 是直角边为 φ 和 $\psi'-\psi''$ 的直角三角形 $PP'Q$ 的斜边(图 3).

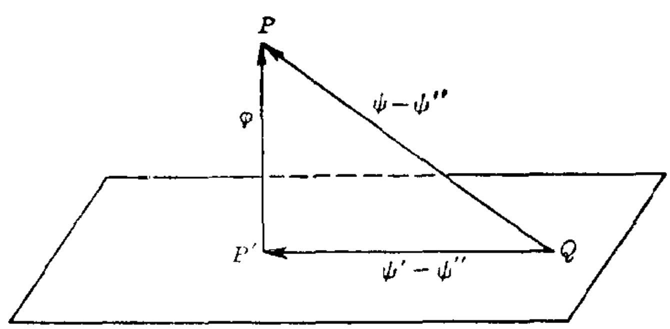


图 3

将同一不等式(2.8)应用于求和式(2.10)得出:

$$\|\psi\|^2 \geqq \|\psi'\|^2. \tag{2.13}$$

若矢量 φ_k 是归一化的，则 $\psi' = c_1\varphi_1 + \cdots + c_n\varphi_n$ 与自身的标积为：

$$\|\psi'\|^2 = \langle\psi', \psi'\rangle = c_1^* c_1 + \cdots + c_n^* c_n$$
$$= |c_1|^2 + \cdots + |c_n|^2. \tag{2.14}$$

由(2.13)和(2.14)得到贝塞尔不等式：

$$|c_1|^2 + \cdots + |c_n|^2 \leqq \langle\psi, \psi\rangle. \tag{2.15}$$

在 $n=1$ 的特殊情况下，由此不等式得出：

$$|\langle\varphi_1, \psi\rangle|^2 \leqq \langle\psi, \psi\rangle.$$

因 φ_1 是归一化的，故：

$$|\langle\varphi_1, \psi\rangle|^2 \leqq \langle\varphi_1, \varphi_1\rangle\langle\psi, \psi\rangle.$$

若将 φ_1 乘以任意常数 c，这种形式的不等式仍然成立. 因此，对于任意函数 φ 和 ψ，我们得到施瓦兹(Schwarz)不等式：

$$|\langle\varphi, \psi\rangle|^2 \leqq \langle\varphi, \varphi\rangle\langle\psi, \psi\rangle. \tag{2.16}$$

此不等式的一个推论是：若 ψ 逼近 ψ_0，使 $\psi-\psi_0$ 的模任意小，又如果 φ 固定，则 $\langle\varphi, \psi\rangle$ 将逼近 $\langle\varphi, \psi_0\rangle$，即差值

$$\langle\varphi, \psi\rangle - \langle\varphi, \psi_0\rangle = \langle\varphi, \psi-\psi_0\rangle$$

将任意小. 因为由(2.16)我们有：

$$|\langle\varphi, \psi-\psi_0\rangle|^2 \leqq \|\varphi\|^2 \cdot \|\psi-\psi_0\|^2.$$

由(2.11)或(2.12)确定的系数 c_k 称为 ψ 对正交序列(φ_1, φ_2, …)的展开系数.

完备序列

若希尔伯特空间中每一函数 ψ 皆可用一线性组合 $\sum_1^n a_k\psi_k$ 逼近，而使其误差的模任意小：

$$\left\|\psi - \sum_1^n a_k\psi_k\right\| < \varepsilon. \tag{2.17}$$

则称序列 $\psi_1, \psi_2, \cdots$ 为完备序列.

若上述情况成立, 则可用正交归一化序列 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 代替 ψ_k 序列, 并写成:

$$\left\|\psi-\sum_1^n b_k\varphi_k\right\|<\varepsilon. \tag{2.18}$$

现在用最佳逼近式 $\sum c_k\varphi_k$ 代替 $\sum b_k\varphi_k$, 此处系数 c_k 由 (2.12) 给出. 此近似式是最佳的, 因此有:

$$\left\|\psi-\sum_1^n c_k\varphi_k\right\|<\varepsilon. \tag{2.19}$$

若 (2.19) 成立, 则称级数 $\sum_1^\infty c_k\varphi_k$ 平均收敛于函数 ψ. 平均收敛也称为希尔伯特空间中的强收敛.

将 (2.10) 代入 (2.19), 我们得到 $\|\varphi\|<\varepsilon$, 因此:

$$\text{当 } n\to\infty \text{ 时,} \quad \|\varphi\|\to 0.$$

对 (2.10) 应用毕达哥拉斯定理, 得到:

$$\|\psi\|^2=\left\|\sum_1^n c_k\varphi_k\right\|^2+\|\varphi\|^2=\sum_1^n c_k^* c_k+\|\varphi\|^2. \tag{2.20}$$

令 n 趋于无穷大, 我们得到所谓的完备性关系式:

$$\langle\psi, \psi\rangle=\sum_1^\infty c_k^* c_k. \tag{2.21}$$

若此式对任意函数 ψ 皆成立, 则 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 是完备序列, 反之亦然.

任意正交函数 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 的完备集称为希尔伯特空间的一组正交基. 展开系数 $c_k=\langle\varphi_k, \psi\rangle$ 称为矢量 ψ 对应于这一组基上的坐标. 它们唯一地确定矢量 ψ, 因为二矢量 φ 和 ψ 若具有相同的坐标, 则二者之差 $\varphi-\psi$ 的坐标皆为零, 因此由 (2.21) 知, 其模为零.

今设 φ 与 ψ 的坐标为 b_k 和 c_k, 我们来计算标积 $\langle\varphi, \psi\rangle$.

若用 $\sum_{1}^{n} c_k \varphi_k$ 逼近 ψ,则标积 $\langle\varphi,\ \psi\rangle$ 用下式近似表示:

$$\langle\varphi,\ c_1\varphi_1+\cdots+c_n\varphi_n\rangle=c_1\langle\varphi,\ \varphi_1\rangle+\cdots+c_n\langle\varphi,\ \varphi_n\rangle$$
$$=c_1b_1^*+\cdots+c_nb_n^*.$$

因此,令 n 趋于无穷大,就得到下式:

$$\langle\varphi,\ \psi\rangle=\sum_{1}^{\infty} b_k^* c_k, \tag{2.22}$$

此式是(2.21)的推广.

§3 线性算符

把矢量变为矢量的算符 A 若满足下列条件,则称为线性算符或线性变换:

$$A(\varphi+\psi)=A\varphi+A\psi, \tag{3.1}$$

$$A(c\varphi)=cA\varphi \quad (c\ 为常数). \tag{3.2}$$

并不要求对全体矢量 φ 都定义 $A\varphi$. 例如,动量算符

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\qquad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\qquad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}, \tag{3.3}$$

仅对可微函数有定义, 而且即使 φ 是可微的, 也无需要求 $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ 的模有限. 但是要求 $A\varphi$ 对希尔伯特空间中一组稠密的函数 φ 有定义,即用 φ 逼近任意函数 ψ 时,可使 $\|\varphi-\psi\|$ 任意小.

设 $\varphi_1,\ \varphi_2,\ \cdots$ 为算符 A 能对之作用的正交归一化的函数系,则称 $A\varphi_k$ 的展开系数

$$\langle\varphi_j,\ A\varphi_k\rangle=a_{jk} \tag{3.4}$$

为算符 A 对于 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 的矩阵元.

跃迁几率

就原子和电磁场之间的相互作用而言,原子的电矩是最

重要的. x 轴方向的电矩为:

$$X=\sum e_g x_g, \tag{3.5}$$

其中 x_g 是第 g 个粒子相对原子质心的 x 坐标. 对于 y, z 方向的分量 Y 和 Z 有类似的表示式. 经典量 X 对应一量子力学算符 X, 相当于将 $\sum e_g x_g$ 乘 ψ. 此算符在哈密顿算符 H 的归一化本征函数上的矩阵元为:

$$x_{jk}=\langle\varphi_j,\ X\varphi_k\rangle.$$

令 E_j 和 E_k 分别为属于态 φ_j 和 φ_k 的能量值. 我们可设 $E_j<E_k$. 如果只限于考虑偶极辐射, 则原子在 dt 时间内, 从 φ_k 态跃迁到较低的 φ_j 态, 并发射频率为 ω 的光量子的几率为①:

$$(|x_{jk}|^2+|y_{jk}|^2+|z_{jk}|^2)\frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}dt. \tag{3.6}$$

各矩阵元 x_{jk}, y_{jk}, z_{jk} 分别决定发射相应偏振光量子的几率. 如有若干状态 φ_j 属于同一能量 E_j, 则须将式(3.6)对这些态取和. 此和式不依赖于同属能量 E_j 的诸本征矢量所构成的线性空间中基矢组 φ_j 的选择. 发射光的强度自然与跃迁几率成正比.

如果对于属于能量 E_j 和 E_k 的每一对矢量 φ_j 和 φ_k, 矩阵元 x_{jk}, y_{jk} 和 z_{jk} 皆为零, 则 $E_k\to E_j$ 跃迁不能发生: 它是禁戒的. 但这不是严格正确的, 因为我们忽略了多极辐射.

对称算符

如果对于算符 A 所能作用的任何一对函数, 下式皆成立:

---

① 海森堡发表在 Z. Phys. **33** (1925) 上的关于量子力学的第一篇论文中已隐含了式(3.6). 约旦(Jordan)在与玻恩和海森堡合作的论文(Z. Phys. **35**)中, 用量子场论的方法验证了此公式. 另一个更好的证明是狄拉克提供的, 见 Proc. Roy. Soc. A **114** (1927).

$$\langle\varphi,\ A\psi\rangle=\langle A\varphi,\ \psi\rangle, \tag{3.7}$$

则称 A 为对称算符(或弱自轭算符). 如果 A 是对称算符,则矩阵 (a_{jk}) 具有厄米对称性,即:

$$a_{jk}^*=a_{kj}. \tag{3.8}$$

对称算符的例子是,刚才定义的算符 X、Y、Z 以及动量或冲量算符(3.3). 利用分部积分, 能对冲量算符证明(3.7)式. 积分域有限时所出现的边界积分,当边界趋于无穷远时极限为零. 同样, 若能量算符 H 只作用于这样的一些函数 φ 上, 它们的所有导数 φ_x, φ_y, φ_z 使 $\int\varphi_x^*\varphi_x dq$ 等积分都为有限,则可证明 H 为对称算符.

现在我们来证明两个关于对称算符的本征值和本征函数的定理.

1. 对称算符的本征值是实数.

【证】 令 ψ 为 A 的一个本征函数:

$$A\psi=\lambda\psi.$$

利用(3.7),我们得到:

$$\langle\psi,\ A\psi\rangle=\langle A\psi,\ \psi\rangle,$$
$$\langle\psi,\ \lambda\psi\rangle=\langle\lambda\psi,\ \psi\rangle,$$
$$\lambda\langle\psi,\ \psi\rangle=\lambda^*\langle\psi,\ \psi\rangle.$$

因 $\langle\psi,\ \psi\rangle$ 不为零, λ 必须等于 λ^*, 因此是实数.

2. 属于对称算符不同本征值的本征函数相互正交.

【证】 令 ψ_1 和 ψ_2 为 A 的属于不同本征值的本征函数:

$$A\psi_1=\lambda_1\psi_1,\quad A\psi_2=\lambda_2\psi_2,\quad \lambda_1\neq\lambda_2.$$

利用(3.7)得:

$$\langle A\psi_1,\ \psi_2\rangle=\langle\psi_1,\ A\psi_2\rangle,$$
$$\langle\lambda_1\psi_1,\ \psi_2\rangle=\langle\psi_1,\ \lambda_2\psi_2\rangle.$$

因 λ_1 是实数，我们可将上式写成:

$$\lambda_1\langle\psi_1,\ \psi_2\rangle=\lambda_2\langle\psi_1,\ \psi_2\rangle,$$
$$(\lambda_1-\lambda_2)\langle\psi_1,\ \psi_2\rangle=0,$$
$$\langle\psi_1,\ \psi_2\rangle=0.$$

§4 超极大算符

相应于量子力学中可测量的算符，不仅是对称算符（这保证了其本征值是实数），而且在冯·诺意曼[①]的意义上是自轭算符或超极大算符(Hypermaximal Operator)．下面说明其意义．

令 A 是作用在希尔伯特空间中的稠密函数集 $\{\psi\}$ 上的任意线性算符，并令 φ 是一固定矢量．假定对于 A 能作用的所有 ψ，存在一个矢量 χ，使下式成立:

$$\langle\varphi,\ A\psi\rangle=\langle\chi,\ \psi\rangle. \tag{4.1}$$

如果存在这样的矢量 χ，则它由 φ 唯一决定，且 $\varphi\to\chi$ 的映射是一线性算符 A^*，称为 A 的共轭算符．如果共轭算符 A^* 和算符 A 完全相同，这意味着 A^* 是对同样的一些函数 ψ（不增添别的）定义的，则算符 A 称为自轭算符或超极大算符[②]．

若 A 为超极大算符，则(4.1)蕴涵着下式:

$$\langle\varphi,\ A\psi\rangle=\langle A\varphi,\ \psi\rangle, \tag{4.2}$$

因此 A 是对称算符．反之，若 A 是对称算符，则可将其定义域扩张，使之成为超极大算符，但这种扩张不一定是唯一的．不同的扩张可能产生不同的谱．例如：若 A 是算符 $-d^2/dx^2$,

---

① 见冯·诺意曼的基础论文："厄米泛函算符的一般本征值理论"(Allgemeine Eigenwerttheorie Hermetischer Funktionaloperatoren)．**Math. Ann. 102**, p. 49 (1929)．

② 亦称厄米算符——译者注．

作用于定义在闭区间 $(0, \pi)$ 上、且在边界上其值及其一阶导数值皆为零的函数 ψ 上，则 A 是对称算符，但不是超极大算符：它没有本征函数，也没有谱．若扩张定义域使之包括所有在边界上为零的函数，则本征函数为 $\sin nx$，本征值为 n^2．如果是加上别的边界条件，则可能得到不同的本征值．

加藤①证明了，原子或分子的哈密顿算符 H 是自轭的．

冯·诺意曼证明，任何自轭算符具有谱分解．为了说明其意义，首先考虑具有纯分立谱的算符 A，例如前面所考虑的算符：

$$A\psi = -\frac{d^2\psi}{dx^2}, \qquad (0 \leqq x \leqq \pi)$$

$$\psi(0) = \psi(\pi) = 0.$$

在此情况下，正交归一化的本征函数 φ_1, φ_2, … 构成一正交完备序列．每一矢量 ψ 可展开为一强收敛级数：

$$\psi = \sum_1^\infty c_k \varphi_k, \quad c_k = \langle \varphi_k, \psi \rangle. \tag{4.3}$$

如 ψ 属于算符 A 的定义域，则矢量 $A\psi$ 也能展开为：

$$A\psi = \sum b_k \varphi_k,$$

$$b_k = \langle \varphi_k, A\psi \rangle = \langle A\varphi_k, \psi \rangle = \langle \lambda_k \varphi_k, \psi \rangle$$

$$= \lambda_k \langle \varphi_k, \psi \rangle = \lambda_k c_k,$$

因此我们得到：

$$A\psi = \sum \lambda_k c_k \varphi_k. \tag{4.4}$$

令 λ_1, λ_2, … 是不同的本征值．对于每一个 λ 值，在 (4.3) 式中有一部分和：

$$\psi_\lambda = \sum c_k \varphi_k \quad (\varphi_k \text{ 属于} \lambda).$$

求和遍及属于本征值 λ 的各 φ_k．属于任一 λ 的各本征函数

① 加藤：薛定谔型哈密顿算符的基本性质．T. Kato: Transactions Amer. Math. Soc. **70**, p. 195 (1951).

构成希尔伯特空间的一个线性子空间 L_λ，而 ψ_λ 正是 ψ 在 L_λ 上的正交投影. 令 P_λ 是将 ψ 变换成其投影 ψ_λ 的投影算符，则(4.3)可写成：

$$\psi=\sum_\lambda \psi_\lambda=\sum_\lambda P_\lambda \psi. \tag{4.5}$$

因为此式对任何函数 ψ 都成立，所以诸投影算符 P_λ 之和等于恒等算符 1：

$$1=\sum_\lambda P_\lambda. \tag{4.6}$$

与此类似，(4.4)可写成：

$$A=\sum_\lambda \lambda P_\lambda. \tag{4.7}$$

这就是算符 A 的"谱分解".

为了表明这种谱分解的应用，我们举出两个应用例子：

1. A 的函数

设 $f(u)$ 是实变量 u 的任一复函数. 遵循冯·诺意曼的方式，我们可定义算符 $f(A)$：

$$f(A)=\sum f(\lambda)P_\lambda. \tag{4.8}$$

算符 $f(A)$ 的定义域由使下列和收敛的那些矢量 ψ 构成：

$$\sum f(\lambda)P_\lambda\psi=\sum f(\lambda)\psi_\lambda.$$

例如，若 $f(u)$ 是函数 $f(u)=e^{-iut}$，则序列

$$\sum_\lambda e^{-i\lambda t}\psi_\lambda$$

对任意函数 ψ 皆收敛，因此算符

$$e^{-iAt}=\sum e^{-i\lambda t}P_\lambda$$

在希尔伯特空间中处处有定义. 事实上很容易看出，此算符是幺正算符.

2. 解薛定谔方程.

令 $H=\hbar A$，可将方程(1.1)稍加简化为：

$$\frac{d\Psi}{dt} = -iA\Psi. \tag{4.9}$$

如 H 具有纯分立谱，则 A 也如此．若 H 的本征值为 $E=\hbar\omega$，则 A 的本征值是各频率值，A 的谱分解为 $A=\sum_{\omega}\omega P_{\omega}$．现在可以立即写出(4.9)的解为：

$$\Psi(t) = e^{-iAt}\Psi(0), \tag{4.10}$$

式中：

$$e^{-iAt} = \sum_{\omega} e^{-i\omega t}P_{\omega}. \tag{4.11}$$

为了将谱分解推广到连续谱，我们必须用积分代替求和式(4.6)和(4.7)．一般说来，不存在属于单个本征值 λ 的本征函数，但是由不等式：

$$\lambda_1 \leqq \lambda \leqq \lambda_2$$

所确定的任何间隔 $\Delta\lambda$ 都对应希尔伯特空间的一个线性子空间 $L_{\Delta\lambda}$．对此子空间的正交投影是一个投影算符，它可以写成两个投影算符之差，分别对应于间隔 $-\infty$ 到 λ_1 和 $-\infty$ 到 λ_2:

$$\Delta P(\lambda) = P(\lambda_2) - P(\lambda_1).$$

代替求和式(4.6)，(4.7)，(4.8)和(4.11)，我们现在得到下列积分式：

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dP(\lambda),$$

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda dP(\lambda),$$

$$f(A) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\lambda) dP(\lambda),$$

$$e^{-iAt} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\lambda t} dP(\lambda),$$

而且与前面类似，可将薛定谔方程的解写成下列形式：

$$\Psi(t) = e^{-iAt}\Psi(0), \quad A = \hbar^{-1}H.$$

关于这些公式的更充分的说明和证明，读者可参阅斯通(M.H. Stone)的著作:《希尔伯特空间中的线性变换》("Linear Transformations in Hilbert Space", Amer. Math. Soc. Colloquium Publications **15**, Providence 1932).

§5 分离变量

经常遇到这样的情况：所考虑的粒子系的坐标 $q_1, \cdots, q_s$ 可分成两组 $q_1, \cdots, q_n$ 和 $q_{n+1}, \cdots, q_s$, 使能量算符(或近似的，未加微扰的原始能量算符) H 由两部分组成:

$$H = H_1 + H_2,$$

其中 H_1 只包含 $q_1, \cdots, q_n$ 的函数和对这些变量的微商，而 H_2 只包含 $q_{n+1}, \cdots, q_s$ 的函数和对这些变量的微商. 例如，H_1 和 H_2 可以是忽略相互作用的两个原子的能量算符. 在这种情况下，H 的本征函数可取下列乘积的形式:

$$\varphi(q_1, \cdots, q_n)\psi(q_{n+1}, \cdots, q_s),$$

其中 φ 是 H_1 的本征函数，而 ψ 是 H_2 的本征函数. 显然，这类乘积是 H 的本征函数，因为

$$\begin{aligned} H\varphi\psi &= (H_1 + H_2)\varphi\psi = (H_1\varphi)\psi + \varphi(H_2\psi) \\ &= E_1\varphi\psi + E_2\varphi\psi = (E_1 + E_2)\varphi\psi. \end{aligned}$$

因此，相应于 $\varphi\psi$ 的本征值为 $E = E_1 + E_2$. 现在的问题是：系统的全部本征值是否都能用这种方式得到.

如果我们假定 H_1 的本征函数 $\varphi_1, \varphi_2 \cdots$ 组成一正交完备集的话，回答就是肯定的.

【证】 设 χ 是 H 的一个本征函数. 我们可将 χ 看作 $q_1, \cdots, q_n$ 的函数，并将其展开为均值收敛的级数:

$$\chi = \sum_1^\infty \varphi_\nu(q_1, \cdots, q_n) c_\nu(q_{n+1}, \cdots, q_s) \qquad (5.1)$$

系数 c_ν 是 $q_1, \cdots, q_n$ 空间中的标积:

$$c_\nu = \langle \varphi_\nu, \ \chi \rangle = \int \varphi_\nu^* \chi dV_n. \tag{5.2}$$

此处 $dV_n = dq_1, \cdots, dq_n$. 那末 H_2 怎样对 c_ν 作用呢? 我们假定, 对 H_2 中的 $q_{n+1}, \cdots, q_s$ 的微分运算能移到(5.2)中的积分号内进行. 因此得到:

$$\begin{aligned} H_2 c_\nu &= \int \varphi_\nu^* (H_2 \chi) dV_n = \langle \varphi_\nu, \ H_2 \chi \rangle \\ &= \langle \varphi_\nu, \ H \chi \rangle - \langle \varphi_\nu, \ H_1 \chi \rangle \\ &= \langle \varphi_\nu, \ E \chi \rangle - \langle H_1 \varphi_\nu, \ \chi \rangle, \end{aligned}$$

因为 H_1 是对称算符. 由于 φ_ν 是 H_1 的本征值为 E_ν 的本征函数, 因此有:

$$\begin{aligned} H_2 c_\nu &= E \langle \varphi_\nu, \ \chi \rangle - E_\nu \langle \varphi_\nu, \ \chi \rangle = (E - E_\nu) \langle \varphi_\nu, \ \chi \rangle \\ &= (E - E_\nu) c_\nu. \end{aligned} \tag{5.3}$$

由此得出, c_ν 是 H_2 的本征函数, 本征值为:

$$E'_\nu = E - E_\nu. \tag{5.4}$$

因此, 每个本征值 E 是一个和 $E_\nu + E'_\nu$, 而且相应的本征函数 χ 是 H_1 和 H_2 的本征函数的乘积之和, 如(5.1)所示.

若假定本征函数 φ_ν 所对应的本征值 E_ν 在 $\nu \to \infty$ 时趋于无穷大, 且 E'_ν 有下界, 则任意给定的 E 只可能按有限种方式分解成 $E_\nu + E'_\nu$. 因而求和式(5.1)中只包含有限项.

如果 H_1 的谱不是纯分立谱, 我们对本征函数 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$ 所作的假定就不满足了. 但是对此方法作适当的改变仍然可得到类似的结果. 例如, 我们可以用 §4 中的积分代替求和式(5.1). 下述例子能清楚表明这一点.

原子或分子的三个质心坐标总可以从其他坐标分离开. 为确切起见, 考虑由一个核和 f 个电子组成的一个原子. 设

q_0 是核的坐标，q_1, …, q_f 是电子的坐标．本征值问题可用下式表示：

$$\left(\sum_{0}^{f}-\frac{\hbar^2}{2\mu_g}\Delta_g+U\right)\psi=E\psi. \tag{5.5}$$

现在引入新的坐标，即质心坐标 q_c 和电子相对质心的坐标 q'_g：

$$M q_c=\mu_0 q_0+\mu_1 q_1+\cdots+\mu_f q_f,$$
$$M=\mu_0+\mu_1+\cdots+\mu_f,$$
$$q'_g=q_g-q_c \quad (g=1,\ 2,\ \cdots,\ f).$$

方程(5.5)变为：

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_c-\sum_{1}^{f}\frac{\hbar^2}{2\mu_g}\Delta'_g+\frac{\hbar^2}{2M}\left(\sum_{1}^{f}\frac{\partial}{\partial q'_g}\right)^2+U\right\}\psi=E\psi. \tag{5.6}$$

其中 $\frac{\hbar}{i}\sum\partial/\partial q'_g$ 是一个矢量算符，对应于诸电子相对于质心的动量之和，或对应于原子核相对于质心的动量取负号，(5.6)中的平方是指矢量自身的标积．

如果没有外力，势能 U 只依赖于相对坐标 q'．因此，变量 q'_1, …, q'_f 和 q_c 可以分离，而整个系统的本征函数可写成下列乘积的形式：

$$\psi=\psi_1(q_c)\psi_2(q'_1,\ \cdots,\ q'_f). \tag{5.7}$$

对于 ψ_1，我们得到质量为 M 的自由粒子的薛定谔方程，本征函数为平面波．代替求和式(5.1)，我们得到类似(1.8)的积分．不存在属于单个能量值 E 的本征函数，但是存在属于任意小的能量间隔 ΔE 的本征函数，将乘积(5.7)积分可得到这些本征函数，其中第一个因子 ψ_1 是平面波，而 ψ_2 则满足简化的薛定谔方程：

$$\left\{-\sum_{1}^{f}\frac{\hbar^2}{2\mu_g}\Delta_g+\frac{\hbar^2}{2M}\left(\sum_{1}^{f}\frac{\partial}{\partial q_g'}\right)^2+U\right\}\psi=E_2\psi. \tag{5.8}$$

对于有关原子光谱的所有问题，只要解方程(5.8)就足够了，质心的运动可以不管.

在最简单的情况下，$f=1$，即原子只有一个电子，这时方程(5.8)简化为:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\frac{\mu_0}{\mu_0+\mu_1}\Delta+U\right)\psi=E_2\psi. \tag{5.9}$$

这正是带有质量修正因子 $\mu_0/(\mu_0+\mu_1)$ 的、受固定核吸引的单个电子的薛定谔方程. 现在我们来解这个方程.

§6 有心力场中的一个电子

有心力场中单个电子的薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi-eV\psi=E\psi, \tag{6.1}$$

其中势 V 是半径 r 的函数. 在纯库伦场的情况下(氢原子或氦离子)，函数 V 为:

$$V=\frac{Ze}{r}. \tag{6.2}$$

方程(6.1)可用分离变量法来解. 在极坐标 r, Θ, φ 中，可将算符 Δ 写成:

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}D, \tag{6.3}$$

D 是下列微分算符:

$$D=\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}+\frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

因此，本征函数可取乘积的形式:

$$\psi=f(r)Y(\Theta,\varphi). \tag{6.4}$$

因子 f 和 Y 满足下列微分方程.

$$DY=\lambda Y, \tag{6.5}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\lambda}{r^2}\right)f-evf=Ef. \tag{6.6}$$

函数$Y(\Theta, \varphi)$的本征值问题(6.5)与势$V(r)$的形式无关. 众所周知, 此方程的解是球谐函数$Y_l^{(m)}$, 相应的本征值为:

$$\lambda=-l(l+1). \tag{6.7}$$

为了用§5的方法证明: (6.1)式的所有本征函数都是(6.4)型乘积的和, 我们首先指出,(6.5)式的本征函数$Y_l^{(m)}$构成单位球上的正交完备函数集.

定义球谐函数Y_l或$Y_l^{(m)}$的最简单的途径是从齐次型U_l出发, 即满足势方程$\Delta U_l=0$的x, y, z的l次齐次多项式. 这些齐次型称为势型. 为了求得它们, 我们引入复坐标$x+iy$和$x-iy$代替x和y, 并写出:

$$U_l=\sum c_{pq}(x+iy)^p(x-iy)^q z^{l-p-q},$$

(求和遍及满足$p+q\leq l$的所有非负整数对p, q). 条件$\Delta U_l=0$给出递推公式:

$$4(p+1)(q+1)c_{p+1,q+1}+(l-p-q)(l-p-q-1)c_{pq}=0.$$

令$U_l^{(m)}$是U_l中差值$p-q$取确定值m的那些项之和. 递推公式确定$U_l^{(m)}$的系数到一个常数因子. 整数m的取值范围为$-l$到$+l$, 因此有$2l+1$个线性独立的势型$U_l^{(m)}$. 用极坐标r, Θ, φ表示U_l和$U_l^{(m)}$, 我们得到:

$$U_l=r^lY_l, \quad U_l^{(m)}=r^lY_l^{(m)}, \tag{6.8}$$

以及

$$Y_l^{(m)}=e^{im\varphi}f_l^{(m)}(\Theta). \tag{6.9}$$

利用(6.3), 由条件$\Delta U_l=0$得出:

$$DY_l=-l(l+1)Y_l, \tag{6.10}$$

因此，球谐函数 Y_l 是(6.5)式的本征函数，其本征值

$$\lambda = -l(l+1).$$

因为微分算符 D 是 §3 意义下的对称算符，所以不同阶 $(l \neq l')$ 的球谐函数 Y_l 和 $Y_{l'}$ 是正交的. $m \neq m'$ 的同阶球谐函数 $Y_l^{(m)}$ 和 $Y_l^{(m')}$ 也是正交的，这是因为下列因子

$$e^{-im\varphi} \cdot e^{im'\varphi} = e^{i(m'-m)\varphi}$$

对 φ 的积分为零.

现在我们来证明：单位球上的任何连续函数都能用球谐函数 U_l 的一个和一致逼近，而使误差 $<\varepsilon$. 这就蕴涵了函数组 $U_l^{(m)}$ 的完备性.

设 $f(\Theta, \varphi)$ 为一连续函数. 则函数

$$v = r \cdot f(\Theta, \varphi)$$

在全空间连续. 根据魏尔斯特拉斯(Weierstrass)定理，在封闭立方体

$$|x| \leq 1, \ |y| \leq 1, \ |z| \leq 1$$

中，函数 v 可用多项式 $P(x, y, z)$ 逼近. 此多项式是齐次型之和. 现在我们来证明，每个 n 次型 F，能表示为乘以 r 的幂的势型之和，形式如下：

$$F = U_n + r^2 U_{n-2} + r^4 U_{n-4} + \cdots + r^{2h} U_{n-2h}. \qquad (6.11)$$

此式对于 0 次或 1 次型肯定成立，因为它们是势型. 现在假定，对 $n-2$ 次型此式成立，我们来证明它对 n 次型也成立. 因为 ΔF 是 $n-2$ 次型，有下式：

$$\Delta F = U'_{n-2} + r^2 U'_{n-4} + \cdots. \qquad (6.12)$$

令

$$U'_l = (n-l)(n+l+1) U_l \quad (l = n-2, n-4, \cdots). \qquad (6.13)$$

利用 (6.11) 式来确定齐次型 U_n. 我们须证明，U_n 是势型. 将 Δ 作用于(6.11)的两边，得到：

$$\Delta F = \Delta U_n + \sum_{l=n-2k} (n-l)(n+l+1) r^{2k-2} U_l$$
$$= \Delta U_n + U'_{n-2} + r^2 U'_{n-4} + \cdots. \tag{6.14}$$

由(6.12)和(6.14)得出 $\Delta U_n = 0$，这就证明了我们的论点．因此，函数系 U_l 或 Y_l 是单位球上的完备系．

令 ψ 为(6.1)的任意本征函数，将 ψ 展开成均值收敛的级数：

$$\psi = \sum_0^{\infty} c_{lm}(r) Y_l^{(m)}(\Theta, \varphi). \tag{6.15}$$

为了方便起见，设 $Y_l^{(m)}$ 是归一化的．因而系数 $c_{lm}(r)$ 是用对单位球上的积分来计算的标积 $\langle Y_l^{(m)}, \varphi \rangle$．与§5类似，可证明，函数 $c_{lm}(r)$ 是式(6.6)的本征函数，且级数(6.15)只包含有限项．因此，每个本征函数 ψ 都是(6.4)型乘积的有限和．

数 l 称为角量子数．本征值问题(6.6)依赖于 λ，从而依赖于 l．对应每个 l 值，(6.6)的本征值可用主量子数 n 编号，n 从一最低值开始取下列数值：

$$n = l+1,\ l+2,\ \cdots.$$

对于每个 n 和 l，磁量子数 m 取 $2l+1$ 个值：

$$m = l,\ l-1,\ \cdots -l.$$

能量值 E 与 m 无关，因此对应每个能量值，有 $2l+1$ 个线性无关的本征函数 $f(r) Y_l^{(m)}$．

在库伦势 $V = Ze/r$ 的情况下，(6.6)的本征函数是合流超几何函数①，本征值只与 n 有关而与 l 无关：

$$E_n = -\frac{B}{n^2}, \qquad B = \frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2}.$$

---

① 例如见：Whittaker 和 Watson 著《现代分析》(Modern Analysis)，第十六章"合流超几何函数"．

$Z=1$ 时，得出熟知的氢光谱项：

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{E}{2\pi\hbar c}=\frac{R}{n^2}, \qquad R=\frac{e^4}{4\pi\hbar^3 c}=109722\ \text{厘米}^{-1}.$$

下列跃迁：

$$E_n \to E_2, \quad E_n \to E_3, \quad E_n \to E_1$$

分别产生氢光谱的巴尔末(Balmer)系，帕辛(Paschen)系和赖曼(Lyman)系(见图 4)．

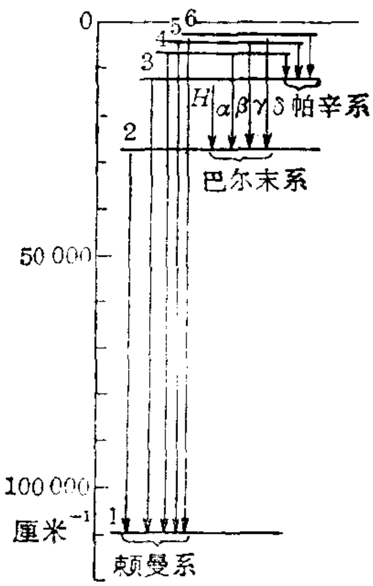


图 4 氢原子的光谱

其次考虑锂、钠、钾或铯之类原子，它们具有一个在原子核和其余电子产生的有心力场中运动的价电子．这些电子形成一球对称的电子云，部分地屏蔽了核的场．在二级近似中，可以考虑价电子引起的电子云极化．对于很小的 r 值，势 V 近似为 Ze/r：即电子云没有影响．对于大的 r 值，势近似为 e/r：即核与电子云在一起的作用恰似氢核．

结果，其能量值低于氢的本征值，因为吸引力比氢核强．光谱项可用下式表示：

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{R}{(n-K)^2}, \tag{6.16}$$

式中的 K 在 0 和 1/2 之间，与 n 的关系不太大．当 $l=0$ 时，光谱项显著低于氢的项，但 $l=1, 2, \cdots$ 时，校正数 K 接近于零．

利用微扰理论，可以从理论上证明式(6.16)，但它最初是从实验发现的．光谱学家发现，观察到的碱金属谱线的波长

可以从形如(6.16)的光谱项得出，这些谱项排列成这样一些系列，称为：s-系，p-系，d-系和f-系等．这些谱系分别相当于量子数 l 取 0，1，2，3 各值．

因为主量子数 n 取值 $l+1$，$l+2$，… 根据理论和实验，有下列谱项：

$l=0$，	s-系：	谱项	$1s$，$2s$，$3s$，$4s$，…
$l=1$，	p-系：	谱项	$2p$，$3p$，$4p$，…
$l=2$，	d-系：	谱项	$3d$，$4d$，…
$l=3$，	f-系：	谱项	$4f$，…

人们发现，发射线和吸收线总是相应于从一个系向相邻系的跃迁．即，s-项只与 p-项合并，p-项只与 s-项及 d-项合

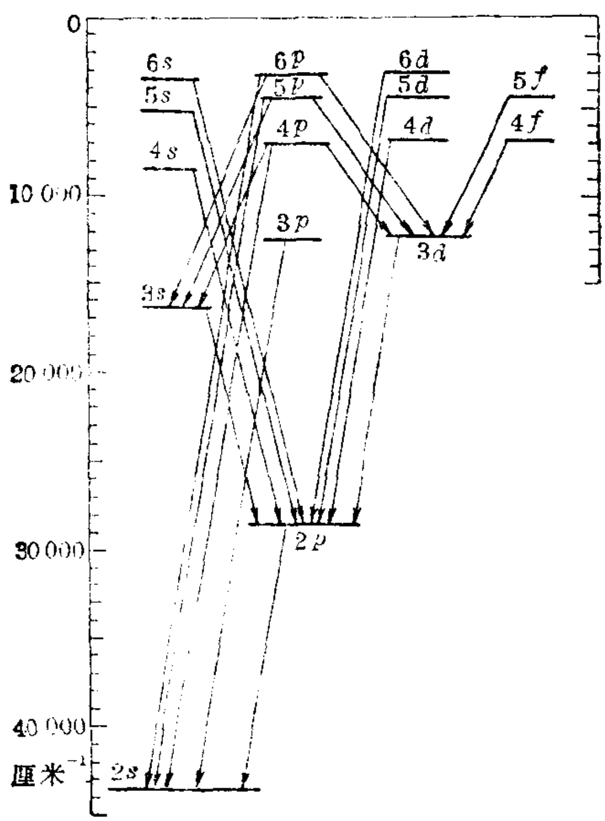


图 5　锂的光谱

并等等(见图 5). 用量子数 l 表示的话，此规则可表述为:

$$l \to l \pm 1. \tag{6.17}$$

在第三章中将用群论给出此规则的一个理论证明.

§7 微扰理论

考虑下列形式的本征值问题:

$$(H_0 + \varepsilon V)\psi = E\psi, \tag{7.1}$$

其中 ε 是小量. 假定我们已经知道无微扰算符 H_0 的本征函数和本征值. 问题是要计算(7.1)式的本征函数和本征值.

如假定本征值和本征函数是 ε 的幂级数:

$$E = E_0 + \varepsilon E_1 + \cdots$$

$$\psi = \psi_0 + \varepsilon \psi_1 + \cdots$$

则可将此式代入(7.1)，得到 E_k 和 ψ_k 的条件:

$$(H_0 - E_0)\psi_0 = 0, \tag{7.2}$$

$$(H_0 - E_0)\psi_1 = (E_1 - V)\psi_0, \tag{7.3}$$

$$(H_0 - E_0)\psi_2 = (E_1 - V)\psi_1 + E_2\psi_0,\ \text{等等}. \tag{7.4}$$

条件(7.2)要求，ψ_0 是 H_0 的属于本征值 E_0 的一个本征函数. 此本征函数必须这样选取，使得条件 (7.3) 等具有解 ψ_1 等等. 令 φ 是 H_0 的属于同一本征值 E_0 的任一本征函数，则(7.3)等各式的左边总与 φ 正交:

$$\langle\varphi,\ (H_0 + E_0)\psi_1\rangle = \langle(H_0 - E_0)\varphi,\ \psi_1\rangle = 0,$$

因此右边也必与 φ 正交. 因而对于所有的 φ，我们得到下列条件:

$$\langle\varphi,\ (E_1 - V)\psi_0\rangle = 0,\ \text{等等}. \tag{7.5}$$

现假定 H_0 的本征值为 E_0 的诸本征函数构成一线性空间 S_0，它由正交归一化本征矢量 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n$ 张成. 则(7.5)可写成:

$$\langle \varphi_\mu, (E_1 - V)\psi_0 \rangle = 0 \quad (\mu - 1, \cdots, n). \tag{7.6}$$

这是下列未知函数的有限维本征值问题:

$$\psi_0 = c_1 \varphi_1 + \cdots + c_n \varphi_n. \tag{7.7}$$

令 $\langle \varphi_\mu, V\varphi_\nu \rangle = v_{\mu\nu}$, 我们可将(7.6)写成:

$$E_1 c_\mu - \sum v_{\mu\nu} c_\nu = 0. \tag{7.8}$$

因此 E_1 是有限矩阵$(v_{\mu\nu})$的一个本征值, 而(7.7)中的 ψ_0 是相应于此本征值的本征矢. 本征值是下列久期方程的解:

$$\begin{vmatrix} \lambda - v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1n} \\ v_{21} & \lambda - v_{22} & \cdots & v_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ v_{n1} & v_{n2} & \cdots & \lambda - v_{nn} \end{vmatrix} = 0 \tag{7.9}$$

本征矢 ψ_0 可通过解线性方程组(7.8)求得, 而 ψ_1 可从线性方程(7.3)算出. 下一个方程(7.4)可用同样方法处理. 这样, 就得到了形式上满足条件(7.2)的 E 和 ψ 的幂级数. 这是玻恩①在 1925 年提出, 而薛定谔②在 1926 年再次发现的微扰法. 本书的处理方法采自弗利德里希的书③.

现在产生了一个问题: 本征值 E 和本征函数 ψ 是否真是 ε 的解析函数, 且能展开为收敛幂级数? 瑞利希(Rellich)在发表于《数学年鉴》(Math. Annalen **113**, **116**, **117** 和 **118**)上的一系列基本论文中, 首先处理了这个问题. 假定算符 H_0 和 εV 满足某些正规性条件, 瑞利希证明了本征值和本征函数实际上是 ε 的解析函数.

纳吉 (Sz. Nagy) 和加藤 (T. Kato) 等从更一般的观点出

---

① Born, Heisenberg and Jordan: Z. Phys. **35**, p. 557, Chapter I. §4.

② E. Schrödinger: Quantisierungals Eigenwertproblem III, Annalen der Physik **80**, p. 437.

③ K. O. Friedrichs: Perturbation of Spectra in Hilbert Spaces, Amer. Math. Soc. (Providence 1965).

发，继续发展了瑞利希的研究．弗利德里希将理论推广到连续谱．为了全面的了解，读者可参考加藤的书：《线性算符的微扰理论》(Perturbation Theory for Linear Operators)，斯普林格出版社，1966.

§8 角动量和无穷小旋转

在波动力学中，一个原子或分子的动量矩分量用下列算符表示：

$$\hbar L_x=\frac{\hbar}{i}\sum\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right),$$

$$\hbar L_y=\frac{\hbar}{i}\sum\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right),$$

$$\hbar L_z=\frac{\hbar}{i}\sum\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right),$$

求和遍及全部粒子．总动量矩的平方用下列算符表示：

$$\hbar^2\mathscr{L}^2=\hbar^2(L_x^2+L_y^2+L_z^2).$$

算符 L_x, L_y, L_z 与空间旋转有一简单的关系．如果一个电子的位置绕 z 轴旋转一无穷小角度 $d\alpha$，则坐标 x, y, z 的变化是：

$$dx=-yd\alpha,\quad dy=xd\alpha,\quad dz=0.$$

旋转 R 对函数 $\psi(q)=\psi(x, y, z)$ 的作用定义如下：函数 ψ 变换成一新函数 ψ'，由下式确定：

$$\psi'(Rq)=\psi(q). \tag{8.1}$$

换句话说，新函数 ψ' 在新点 $q'=Rq$ 的值定义为原来函数 ψ 在原来点 q 的值．代替式(8.1)，我们也可写成：

$$\psi'(q)=\psi(R^{-1}q),$$

其中 R^{-1} 为逆旋转．因此，在绕 z 轴作无穷小旋转的情况下，有：

$$\psi'(x, y, z)=\psi(x-dx, y-dy, z-dz).$$

所以:

$$d\psi=\psi'-\psi=-\frac{\partial\psi}{\partial x}dx-\frac{\partial\psi}{\partial y}dy-\frac{\partial\psi}{\partial z}dz$$

$$=\left(y\frac{\partial\psi}{\partial x}-x\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)d\alpha.$$

因此,求增量 $d\psi$ 只需将下列算符:

$$y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}=-\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

作用在 ψ 上,并乘以旋转角 $d\alpha$. 同样,对于几个粒子的坐标的函数 $\psi(q_1, \cdots, q_f)$,为了求得与所有粒子绕 z 轴的无穷小同时旋转相对应的增量 $d\psi$,只须将下列算符作用于 ψ

$$I_z=-\sum\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=-iL_z \tag{8.2}$$

(对 f 个粒子求和),并乘以 $d\alpha$. 因此,称算符(8.2)为绕 z 轴的无穷小旋转. 同样,算符:

$$I_x=-iL_x, \quad I_y=-iL_y$$

称为绕 x 轴和 y 轴的无穷小旋转.

算符 I_x, I_y, I_z 满足下列对易关系:

$$\begin{cases} I_yI_z-I_zI_y=I_x, \\ I_zI_x-I_xI_z=I_y, \\ I_xI_y-I_yI_x=I_z. \end{cases} \tag{8.3}$$

如力场是球对称的,旋转使属于任何能级的本征函数变换成属于同一能级的本征函数. 因此,无穷小旋转 I_x, I_y, I_z 在属于任何能级的诸本征函数所构成的线性空间中诱导出线性变换. 在球对称场中的单个电子的情况下,本征函数是函数 $f(r)$ 与球谐函数 Y_l^m 乘积之和. 因子 $f(r)$ 在旋转下不变,因此我们只须研究 Y_l^m 的线性变换. 首先考虑无穷小

旋转 I_z. 因为 Y_l^m 等于 $e^{im\varphi}$ 乘以一个 Θ 的函数，我们有：

$$I_z Y_l^m = -imY_l^m,$$

由此得出：

$$L_z Y_l^m = mY_l^m. \tag{8.4}$$

因此，Y_l^m 属于 L_z 的本征值 m. 此结论也可表述如下：在状态 $f(r)Y_l^m$ 中，角动量 $\hbar L_z$ 取值 $\hbar m$.

现在我们来计算算符 $\mathscr{L}^2$. 对于单电子的情况，有：

$$\begin{aligned}-\mathscr{L}^2 &= \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 \\ &\quad + \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \\ &= r^2\Delta - \left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 \\ &\quad - \left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right).\end{aligned}$$

引入极坐标，并利用(6.3)，得到：

$$-\mathscr{L}^2 = D \tag{8.5}$$

考虑到(6.5)和(6.7)得出：

$$\mathscr{L}^2 f(r)Y_l^m = l(l+1)f(r)Y_l^m, \tag{8.6}$$

即，在 $f(r)Y_l^m$ 态中，算符 $\mathscr{L}^2$ 取值 $l(l+1)$.

旧学派的物理学家们习惯于画一个长度为 $\hbar l$ 的角动量矢量 $\hbar\mathscr{L}$，其指向使 z 分量取可能值之一 $\hbar m$ $(m=l,\ l-1,\ \cdots,\ -l)$.

正常塞曼效应

如 $\mathscr{H}$ 是 z 方向的恒定磁场，矢势 $\mathscr{A}$ 可由下式确定：

$$A_x = \frac{1}{2}yH_z, \qquad A_y = -\frac{1}{2}xH_z, \qquad A_z = 0.$$

此磁场中一个电子的哈密顿量中的磁微扰项为：

$$W=\frac{e}{\mu c}(\mathscr{A}\cdot p)$$

其中：
$$p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\ \text{等等.}$$

将此式代入上式，得到：

$$W=\varkappa H_z L_z, \tag{8.7}$$

此处
$$\varkappa=\frac{e\hbar}{2\mu c}=\text{玻尔磁子.}$$

设 H_0 为电子的无微扰中心对称哈密顿量. 如前所见，可适当选取 H_0 的本征函数使之同时也是 L_z 的本征函数，相应的本征值为 m，因此也是下列算符之和的本征函数：

$$H=H_0+W=H_0+\varkappa H_z L_z,$$

其本征值为：

$$E=E_0+\varkappa H_z m. \tag{8.8}$$

因此，磁场中能谱项的移动就等于 $\varkappa H_z m$.

容易将此结果推广到具有几个电子的原子. 在下一章中我们将看到，总可以选取无微扰哈密顿算符 H_0 的本征函数 ψ_m，使得绕 z 轴转过 α 角的旋转 R_α 将 ψ_m 变换成 $e^{-im\alpha}\psi_m$，这里 m 是整数. 于是我们再次得到：

$$L_z\psi_m=m\psi_m,$$

和前面一样，又可导出式(8.8).

本征值 m 称为原子的磁量子数，因为处于 ψ_m 态的原子的行为恰似一个在 z 轴方向上的磁矩为 $m\varkappa$ 的磁铁. 与 $m\to m'$ 跃迁所对应的谱线频率 ω 由下式给出：

$$h\omega=E-E'=(E_0-E_0')+\varkappa H_z(m-m'). \tag{8.9}$$

m 的选择定则

根据 §3，跃迁几率，因而谱线强度与原子电矩分量 X、Y、Z 的矩阵元 $\langle\psi_{m'},\ X\psi_m\rangle$、$\langle\psi_{m'},\ Y\psi_m\rangle$、$\langle\psi_{m'},\ Z\psi_m\rangle$ 的绝

对值平方成正比．代替这些量，我们也可以考虑 $X+iY$，$X-iY$ 和 Z 的矩阵元，即：

$$(X+iY)_{m'm}=\int\psi_{m'}^{*}(X+iY)\psi_{m}dq,$$

$$(X-iY)_{m'm}=\int\psi_{m'}^{*}(X-iY)\psi_{m}dq,$$

$$Z_{m'm}=\int\psi_{m'}^{*}Z\psi_{m}dq.$$

例如，考虑单个电子的情况．如果第一个被积函数

$$\psi_{m'}^{*}(X+iY)\psi_{m}$$

用极坐标表示，它包含一因子

$$e^{i(-m'+1+m)\varphi},$$

此因子对 φ 的积分为零，除非 $m'=m+1$．完全相同，除非 $m'=m-1$，第二个积分为零；除非 $m'=m$，否则第三个积分为零．由此得出选择定则为：

$$m'=m+1,\quad m-1 \text{ 或 } m. \tag{8.10}$$

而且，在 $m'=m$ 的情况下，发射光在 z 方向上偏振，而在另外两种情况下，xy 平面内的观察者看到线偏振光，z 方向上的观察者看到圆偏振光．上述结论对于几个电子的情况也成立．$\hbar\omega$ 表示式(8.9)中的差值 $m-m'$ 只能取 0 或 ±1，因此只有三条等距离的谱线．这是正常塞曼效应．反常塞曼效应将结合"自旋电子"问题在第四章中讨论．

第 二 章

群及其表示

§9 线性变换

能相加并能乘以实数或复数 b, c, $\cdots$ 的对象(称为矢量) $\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{v}$, $\cdots$ 的任何集合,若满足通常的加法和乘法规则:

$\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}+\boldsymbol{u}$	$(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v})c=\boldsymbol{u}c+\boldsymbol{v}c$
$\boldsymbol{u}+(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{w})=(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v})+\boldsymbol{w}$	$\boldsymbol{u}(b+c)=\boldsymbol{u}b+\boldsymbol{u}c$
$0+\boldsymbol{u}=\boldsymbol{u}$	$\boldsymbol{u}(bc)=(\boldsymbol{u}b)c$
$-\boldsymbol{u}+\boldsymbol{u}=0$	$\boldsymbol{u}1=\boldsymbol{u}.$

则称为实或复矢量空间.

例如, §2 中所定义的希尔伯特空间是复矢量空间. 属于一定能级的诸本征函数总是构成一复矢量空间.

若矢量空间 $\mathscr{V}$ 中的所有矢量 $\boldsymbol{v}$ 都是 n 个线性无关的矢量 $\boldsymbol{e}_1$, $\cdots$, $\boldsymbol{e}_n$ 的线性组合:

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{e}_1c_1+\cdots+\boldsymbol{e}_nc_n,$$

则称 $\mathscr{V}$ 为 n 维空间. 维数 n 不依赖基矢 $\boldsymbol{e}_1$, $\cdots$, $\boldsymbol{e}_n$ 的选取.

【例】 属于一能级 E 的原子或分子的本征函数构成一有限维矢量空间.

在本章中,所有的矢量空间都是有限维复矢量空间.

将一矢量空间 $\mathscr{V}$ 变换到自身内或另一矢量空间内的线性算符或线性变换 $\boldsymbol{A}$ 是一个运算,它将每个 $\boldsymbol{v}$ 变换成 $\boldsymbol{A}\boldsymbol{v}$ 并具有下列性质:

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v})=\boldsymbol{A}\boldsymbol{u}+\boldsymbol{A}\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{u}c)=(\boldsymbol{A}\boldsymbol{u})c.$$

将变换 $\boldsymbol{A}$ 作用于基矢上,得到:

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{e}_k=\sum \boldsymbol{e}_i a_{ik}. \tag{9.1}$$

只要系数 a_{ik} 已知，就能把 $\boldsymbol{A}$ 作用于任何矢量 $\boldsymbol{v}=\sum \boldsymbol{e}_k c_k$，得到：

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{v}=\sum\sum \boldsymbol{e}_i a_{ik} c_k.$$

我们可以将此式写成 $\sum \boldsymbol{e}_i c_i'$，系数 c_i' 为：

$$c_i'=\sum a_{ik} c_k. \tag{9.2}$$

因此，一旦选定了矢量空间的一组确定的基 $\boldsymbol{e}_1$，$\cdots$，$\boldsymbol{e}_n$，将 $\mathscr{V}$ 变换到自身内的每个线性变换 $\boldsymbol{A}$ 就完全由其矩阵

$$A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

所确定．同样，将 $\mathscr{V}$ 变换到另一矢量空间 $\mathscr{W}$ 内的线性变换 $\boldsymbol{A}$ 被一长方矩阵 A 所确定．

如果两个线性变换 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 一个接一个作用：先 $\boldsymbol{B}$ 后 $\boldsymbol{A}$，则得到一乘积变换 $\boldsymbol{AB}$：

$$(\boldsymbol{AB})\boldsymbol{v}=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\boldsymbol{v})=\boldsymbol{AB}\boldsymbol{v}.$$

将乘积变换 $\boldsymbol{AB}$ 作用于基矢 $\boldsymbol{e}_k$，就得到其矩阵：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{AB}\boldsymbol{e}_k&=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\boldsymbol{e}_k)=\boldsymbol{A}\left(\sum \boldsymbol{e}_j b_{jk}\right)\\ &=\sum(\boldsymbol{A}\boldsymbol{e}_j)b_{jk}=\sum \boldsymbol{e}_i a_{ij} b_{jk}.\end{aligned}$$

符号 $\sum$ 意指：对每个出现两次的指标求和．乘积变换的矩阵是矩阵 A 和 B 的乘积 AB．AB 的矩阵元为：

$$c_{ik}=\sum a_{ij} b_{jk}.$$

如矩阵 A 的行列式不为零，则可以由方程(9.2)解出 c_k．这时 c_k 是 c_j' 的线性函数：

$$c_k=\sum d_{kj} c_j'. \tag{9.3}$$

公式(9.3)定义一线性变换 $\boldsymbol{D}$，称为 $\boldsymbol{A}$ 的逆(变换)：

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{A}^{-1},$$

$\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{A}$ 将任何矢量 $\boldsymbol{v}$ 变换成自身：

$$\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}.$$

因此乘积 $\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{A}$ 以及 $\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{-1}$ 是将每个矢量 $\boldsymbol{v}$ 变成自身的恒等变换 $\boldsymbol{I}$. $\boldsymbol{I}$ 的矩阵为单位矩阵：

$$\boldsymbol{I}=\begin{pmatrix}1 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & 1 & \cdots & 0\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ 0 & 0 & \cdots & 1\end{pmatrix}.$$

另一方面，若行列式 $\mathrm{Det}(A)$ 为零，则变换 $\boldsymbol{A}$ 没有逆变换，并称为奇异的.

如果通过矩阵为 $P=(p_{ik})$ 的非奇异线性变换 $\boldsymbol{P}$ 引入新基矢 $\boldsymbol{d}_k$ 来代替 $\boldsymbol{e}_k$:

$$\boldsymbol{d}_k=\boldsymbol{P}\boldsymbol{e}_k=\sum \boldsymbol{e}_j p_{jk},$$

$$\boldsymbol{e}_k=\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{d}_k=\sum \boldsymbol{d}_h q_{hk},$$

则 $\boldsymbol{A}$ 对于新基的矩阵可以计算如下：

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{d}_k=\boldsymbol{A}\sum \boldsymbol{e}_j p_{jk}=\sum \boldsymbol{e}_i a_{ij} p_{jk}=\sum \boldsymbol{d}_h q_{hi} a_{ij} p_{jk},$$

因此 $\boldsymbol{A}$ 的新矩阵为：

$$A'=P^{-1}AP. \tag{9.4}$$

矢量空间的厄米型是如下类型的表示式：

$$H(\boldsymbol{v})=\sum h_{ik} c_i^* c_k, \tag{9.5}$$

其中复系数 h_{ik} 满足对称条件

$$h_{ki}=h_{ik}^*.$$

由于此条件，$H(\boldsymbol{v})$ 的值是实数. 若对于 $\boldsymbol{v}\neq 0$ 的任何矢量，$H(\boldsymbol{v})$ 皆为正值，则型 H 称为恒正型. 恒正型的一个例子是单位型：

$$H(\boldsymbol{v})=\sum c_k^* c_k.$$

现在令 $H(\boldsymbol{v})$ 为任意厄米型. 计算 $H(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v})$, 我们得到四项之和:

$$H(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v})=H(\boldsymbol{u})+H(\boldsymbol{v})+H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v})+H(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{u}),$$

其中

$$H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v})=\sum h_{ik}b_i^*c_k,$$

$$H(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{u})=\sum h_{ik}c_i^*b_k.$$

表示式 $H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v})$ 称为属于型 H 的标积. 它具有下列性质:

$$H(\boldsymbol{u}c,\ \boldsymbol{v})=c^*H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v}),$$

$$H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v}c)=cH(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v}),$$

$$H(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{w})=H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{w})+H(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{w}),$$

$$H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v}+\boldsymbol{w})=H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v})+H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{w}),$$

$$H(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v})=H(\boldsymbol{v}),$$

$$H(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{u})=H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v})^*.$$

如果在一矢量空间上给定一恒正厄米型 $H(\boldsymbol{v})$, 则此空间称为酉矢量空间. 当我们只考虑一个恒正厄米型时, 可以省略字母 H, 用 $\langle\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v}\rangle$ 和 $\langle\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}\rangle$ 来代替 $H(\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{v})$ 和 $H(\boldsymbol{v})$.

在 § 2 中对希尔伯特空间叙述了一个正交化过程. 同样的过程也能应用于酉矢量空间. 因而得到下述正交化定理:

正交化定理 若给定一恒正厄米型 $\langle\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}\rangle$, 总可以选取一组基矢 $\boldsymbol{e}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{e}_n$, 使它们既正交, 即

$$\langle\boldsymbol{e}_i,\ \boldsymbol{e}_k\rangle=0\quad(i\neq k),$$

又归一化, 即

$$\langle\boldsymbol{e}_k,\ \boldsymbol{e}_k\rangle=1.$$

如基矢是正交且归一化的, 厄米型 $H(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v})$ 成为单位型:

$$\langle\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}\rangle=\sum c_k^*c_k.$$

对于酉矢量空间 $\mathscr{V}$ 的每个 m 维子空间 $\mathscr{S}$, 存在一正交补空间: $\mathscr{S}^\perp$, 它由正交于 $\boldsymbol{v}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{v}_m$, 因而正交于 $\mathscr{S}$ 中所有

矢量 $\boldsymbol{v}$ 的那些矢量 $\boldsymbol{w}$ 组成. 根据正交化定理，我们可以选取 $\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_m$ 为正交归一化矢量，并可找到相互正交且正交于 $\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_m$ 的矢量 $\boldsymbol{v}_{m+1}, \cdots, \boldsymbol{v}_n$，使得 $\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_m, \cdots, \boldsymbol{v}_n$ 构成整个空间 $\mathscr{V}$ 的一组基. 如果做到了这一点，$\boldsymbol{v}_{m+1}, \cdots, \boldsymbol{v}_n$ 构成 $\mathscr{S}^{\perp}$ 的一组基, 因此 $\mathscr{S}^{\perp}$ 的维数是 $n-m$. $\mathscr{V}$ 中每个矢量 $\boldsymbol{u}$ 能以唯一的方式写成和的形式 $\boldsymbol{v}+\boldsymbol{w}$, 其中 $\boldsymbol{v}$ 在 $\mathscr{S}$ 中而 $\boldsymbol{w}$ 在 $\mathscr{S}^{\perp}$ 中. 此事实表述为: $\mathscr{V}$ 是 $\mathscr{S}$ 与 $\mathscr{S}^{\perp}$ 的直和:

$$\mathscr{V}=\mathscr{S}\oplus\mathscr{S}^{\perp}.$$

若线性变换 $\boldsymbol{A}$ 使所有的标积保持不变:

$$\langle \boldsymbol{Au}, \boldsymbol{Av}\rangle=\langle \boldsymbol{u}, \boldsymbol{v}\rangle,$$

则称为幺正变换. 此条件要求

$$\sum h_{ik}a_{ij}^{*}b_{j}^{*}a_{kl}c_{l}=\sum h_{jl}b_{j}^{*}c_{l}.$$

这是关于 b_j^* 和 c_l 的恒等式, 因此

$$\sum h_{ik}a_{ij}^{*}a_{kl}=h_{jl}. \tag{9.6}$$

如用 $A^{\dagger}$ 表示 A 的转置复共轭矩阵, 则条件(9.6)可写成

$$A^{\dagger}HA=H.$$

如 H 为单位矩阵 I, 则可写成

$$A^{\dagger}A=I. \tag{9.7}$$

与(9.7)等价的条件为 $A^{\dagger}$ 是 A 的逆:

$$A^{-1}=A^{\dagger}. \tag{9.8}$$

由(9.8)我们看到, 幺正变换 $\boldsymbol{A}$ 总有一逆变换 $\boldsymbol{A}^{-1}$. 因此任何幺正变换都是非奇异的.

满足下列条件的线性变换 $\boldsymbol{A}$ 称为自轭的:

$$\langle \boldsymbol{Au}, \boldsymbol{v}\rangle=\langle \boldsymbol{u}, \boldsymbol{Av}\rangle. \tag{9.9}$$

若基矢是正交归一化的, $\boldsymbol{A}$ 的自轭性可表示为一组简单的等式 $a_{ik}^{*}=a_{ki}$ 或

$$A^{\dagger}=A.$$

引理　若一自轭的或幺正的线性变换 $\boldsymbol{A}$ 将矢量空间 $\mathscr{V}$ 的一个线性子空间 $\mathscr{S}$ 变换到其自身内，则它也将正交补空间 $\mathscr{S}^{\perp}$ 变换到其自身内.

【证】　首先令 $\boldsymbol{A}$ 为自轭的. 如 $\boldsymbol{v}$ 是 $\mathscr{S}$ 中的任意矢量而 $\boldsymbol{w}$ 是 $\mathscr{S}^{\perp}$ 中的任意矢量，有

$$\langle \boldsymbol{Aw}, \boldsymbol{v}\rangle = \langle \boldsymbol{w}, \boldsymbol{Av}\rangle = 0.$$

因此 $\boldsymbol{Aw}$ 与 $\mathscr{S}$ 中所有矢量 $\boldsymbol{v}$ 正交，所以 $\boldsymbol{Aw}$ 在 $\mathscr{S}^{\perp}$ 中.

其次令 $\boldsymbol{A}$ 为幺正的. $\boldsymbol{A}$ 诱导出一个将 $\mathscr{S}$ 变换到其自身内的幺正变换. 因为幺正变换是非奇异的，此变换将 $\mathscr{S}$ 映射到其自身之上，即 $\mathscr{S}$ 中所有矢量都能写成 $\boldsymbol{Av}$ 的形式，$\boldsymbol{v}$ 为 $\mathscr{S}$ 中的矢量. 现在对于 $\mathscr{S}$ 中的每个 $\boldsymbol{v}$ 和 $\mathscr{S}^{\perp}$ 中的每个 $\boldsymbol{w}$，有

$$\langle \boldsymbol{Aw}, \boldsymbol{Av}\rangle = \langle \boldsymbol{w}, \boldsymbol{v}\rangle = 0.$$

因此 $\boldsymbol{Aw}$ 与 $\mathscr{S}$ 中所有矢量 $\boldsymbol{Av}$ 正交，故 $\boldsymbol{Aw}$ 在 $\mathscr{S}^{\perp}$ 中.

利用此引理，我们来证明下述定理.

定理　任一自轭变换或幺正变换 $\boldsymbol{A}$ 都有由 n 个本征矢 $\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_n$ 组成的正交完备集.

【证】　久期方程

$$\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \qquad (9.10)$$

的每一解 λ 至少给出一个本征矢 $\boldsymbol{v}_1$. $\boldsymbol{v}_1$ 的坐标 $c_1, \cdots, c_n$ 通过解下列线性方程组求得：

$$\begin{gathered} (a_{11}-\lambda)c_1 + a_{12}c_2 + \cdots = 0, \\ a_{21}c_1 + (a_{22}-\lambda)c_2 + \cdots = 0, \\ \vdots \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + \cdots = 0. \end{gathered}$$

根据引理，$\boldsymbol{A}$ 将与 $\boldsymbol{v}_1$ 正交的全部矢量所构成的空间 $\mathscr{S}_{n-1}^{\perp}$ 变换到其自身之内．因此，用同样的方法，在 $\mathscr{S}_{n-1}^{\perp}$ 中又能找到一本征矢 $\boldsymbol{v}_2$，只是久期方程为 $n-1$ 次而已．在 $\mathscr{S}_{n-1}^{\perp}$ 中，与 $\boldsymbol{v}_2$ 正交的矢量又构成子空间 $\mathscr{S}_{n-2}^{\perp}$，以此类推．

如果采用所求得的矢量 $\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_n$ 作为 $\mathscr{V}$ 的基矢，则变换 $\boldsymbol{A}$ 的矩阵成为对角矩阵

$$A=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_2 & \cdots \\ \vdots & & \ddots\end{pmatrix}.$$

于是变换 $\boldsymbol{A}$ 被对角化或变换到主轴上．

如 $\boldsymbol{A}$ 是对角化的，容易看出，A 的每一本征值 λ 都是对角元素 $\lambda_1, \cdots, \lambda_n$ 之一，每个本征矢 $\boldsymbol{v}$ 都是属于本征值 $\lambda_k=\lambda$ 的诸本征矢 $\boldsymbol{v}_k$ 的线性组合．实际上，设 $\boldsymbol{v}$ 是任意本征矢

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}\lambda.$$

我们可以用 $\boldsymbol{v}_k$ 表示 $\boldsymbol{v}$:

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_1\alpha_1+\cdots+\boldsymbol{v}_n\alpha_n,$$

将 $\boldsymbol{A}$ 作用于此和式，得到

$$\boldsymbol{v}_1\lambda_1\alpha_1+\cdots+\boldsymbol{v}_n\lambda_n\alpha_n=(\boldsymbol{v}_1\alpha_1+\cdots+\boldsymbol{v}_n\alpha_n)\lambda.$$

使系数相等，得出

$$\alpha_k\lambda_k=\alpha_k\lambda \quad (k=1, \cdots, n).$$

如 α_k 不为零，此式蕴涵

$$\lambda_k=\lambda.$$

因此，除了 λ_k 等于 λ 的诸基矢以外，所有的 α_k 都为零，因而 $\boldsymbol{v}$ 是 $\lambda_k=\lambda$ 的诸基矢 $\boldsymbol{v}_k$ 的线性组合．

如 $\boldsymbol{A}$ 是自轭的，所有的本征值 λ_k 都是实数．另一方面，如 $\boldsymbol{A}$ 是幺正的，λ_k 的绝对值等于 1，因此可以写成

$$\lambda_k=e^{i\beta_k}.$$

定理 任何一组可对易的自轭或幺正线性变换都能同时对角化.

【证】 如果属于该组变换的所有矩阵都是单位矩阵的倍数 λI, 则此断言是显见的. 因此, 令 $\boldsymbol{A}$ 为该组的一个具有非对角矩阵的变换. 令

$$\boldsymbol{v}_1,\ \boldsymbol{v}_2,\ \cdots,\ \boldsymbol{v}_h;\ \boldsymbol{w}_1,\ \boldsymbol{w}_2,\ \cdots,\ \boldsymbol{w}_k;\ \cdots$$

为 $\boldsymbol{A}$ 的正交本征矢的一完备集, 相应的本征值为

$$\lambda_1,\ \lambda_1,\ \cdots,\ \lambda_1;\ \lambda_2,\ \lambda_2,\ \cdots,\ \lambda_2;\ \cdots\quad(\lambda_1\neq\lambda_2,\ 等等)$$

线性子空间 $\mathscr{S}_h=(\boldsymbol{v}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{v}_h)$ 属于本征值 λ_1, 子空间 $\mathscr{S}_k=(\boldsymbol{w}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{w}_k)$ 属于 λ_2, 以此类推. 如另一变换 $\boldsymbol{B}$ 与 $\boldsymbol{A}$ 可对易, 则 $\boldsymbol{B}$ 必将 $\mathscr{S}_h$ 和 $\mathscr{S}_k$ 变换到其自身之内, 等等. 因为若 $\boldsymbol{v}$ 为 $\mathscr{S}_h$ 中的一个矢量, 则

$$\boldsymbol{ABv}=\boldsymbol{BAv}=\boldsymbol{Bv}\lambda_1.$$

因此 $\boldsymbol{Bv}$ 是本征值为 λ_1 的本征矢, 即 $\boldsymbol{Bv}$ 在 $\mathscr{S}_h$ 中. 现在假定对维数低于给定矢量空间 $\mathscr{V}$ 的空间 $\mathscr{V}'$ 定理成立, 因此变换组在 $\mathscr{S}_h$ 和 $\mathscr{S}_k$ 等子空间中能同时对角化, 由此推得上述定理①.

久期方程 (9.10) 的左边是矩阵 $A-\lambda I$ 的行列式. 若用 $(-1)^n$ 乘之, 就得到 $\lambda I-A$ 的行列式

$$\mathrm{Det}(\lambda I-A)=(-1)^n\,\mathrm{Det}(A-\lambda I).$$

此行列式是 λ 的多项式. 最高幂 λ^n 的系数为 1, $-\lambda^{n-1}$ 的系数为 A 的迹:

$$\mathrm{Tr}(A)=a_{11}+\cdots+a_{nn},$$

而常数项为:

$$\mathrm{Det}(-A)=(-1)^n\mathrm{Det}(A).$$

① 这里是就空间维数作数学归纳法证明, 因定理对 $n=1$ 成立是显然的, 故未提, 只证明若定理对 1, 2, …, $n-1$ 成立, 则对 n 也成立——译者注.

多项式 $\operatorname{Det}(\lambda I-A)$ 称为 A 的特征多项式. 它对于基的任何改变是不变的，这一点可由下式看出:

$$\begin{aligned}\operatorname{Det}(\lambda I-P^{-1}AP)&=\operatorname{Det}[P^{-1}(\lambda I-A)P]\\&=\operatorname{Det}(P^{-1})\cdot\operatorname{Det}(\lambda I-A)\cdot\operatorname{Det}(P)\\&=\operatorname{Det}(\lambda I-A).\end{aligned}$$

因此特征多项式的所有系数都是不变量. 特别有

$$\operatorname{Tr}(P^{-1}AP)=\operatorname{Tr}(A),$$

和

$$\operatorname{Det}(P^{-1}AP)=\operatorname{Det}(A).$$

§10 群

元素 a, b, ⋯ 的一个集合 $\mathscr{G}$, 若满足下列四条件, 则称为一个群:

1. 对于每一元素, 对 a, b 定义 $\mathscr{G}$ 的一个元素为其乘积 $a\cdot b=ab$.

2. 结合律: $ab\cdot c=a\cdot bc$.

3. 在 $\mathscr{G}$ 内定义单位元 e (或 1), 使 $\mathscr{G}$ 中每个 a 都有

$$ae=ea=a.$$

4. 对于每个 a, 在 $\mathscr{G}$ 中都存在一元素 a^{-1}, 使

$$aa^{-1}=a^{-1}a=e.$$

如果群的所有元素都可对易, 则此群称为阿贝尔群:

$$ab=ba\quad(\text{对任意 } a \text{ 和 } b \text{ 都成立}).$$

如群的元素是线性变换或置换, 且 $a\cdot b$ 定义为先作用 b 后作用 a 所得到的变换或置换, 则结合律自动满足. 为了满足 3 和 4, 我们必须定义 e 为恒等变换, a^{-1} 为 a 的逆变换, 因此有下述结论:

线性变换或置换的一个非空的集合, 若在包含二元素 a 和 b 的同时也包含它们的积 ab, 且对于每个元素 a 包含其逆

元素 a^{-1}，则此集合为一个群.

【例】 1) 原点 O 固定的实三维空间的旋转构成一个非阿贝尔群：旋转群 $\mathscr{O}_3$ 或 $\mathrm{SO}(3, \mathfrak{R})$. 这些字母具有下述意义：

$$\mathrm{SO} = \text{特殊正交的},$$
$$\mathfrak{R} = \text{实数域}.$$

2) 绕固定轴的旋转构成一阿贝尔群，它可用 $\mathscr{O}_2$ 或 $\mathrm{SO}(2, \mathfrak{R})$ 表示.

3) 实四维矢量空间中使二次型

$$x^2+y^2+z^2-c^2t^2$$

保持不变，且不使过去和未来发生交换的非奇异变换构成洛伦兹群.

4) 特殊线性群 $\mathrm{SL}(\mathfrak{R}, n)$ 和 $\mathrm{SL}(\mathfrak{C}, n)$ 是所有行列式为 1 而系数为实数或复数的线性变换所构成的群 ($\mathfrak{R}$=实数域，$\mathfrak{C}$=复数域).

5) 特殊酉群 $\mathrm{SU}(n)$ 是复 n 维矢量空间中行列式为 1 的幺正变换群.

6) 对称群 $\mathscr{S}_n$ 由 n 个对象的所有一对一置换构成.

对于这些置换，下述记法是有用的. 数字 12345 的一个置换若将 1 换成 2，2 换成 3，3 换成 1，而 4 和 5 互换，则可用下式表示：

$$P=(123)(45). \tag{10.1}$$

此记法对于计算置换 QPQ^{-1} 特别方便. 例如，若 Q 为循环置换 (345)，且同前面一样，$P=(123)(45)$，为了得到 QPQ^{-1}，只需在 P 的公式中将数字 345 循环置换即可：

$$QPQ^{-1}=(124)(53).$$

如 s 为群 $\mathscr{G}$ 的一确定元素，则 tst^{-1} 称为 s 的共轭元素. 它们构成群的一个共轭元素类. 例如，与(123)(45)共轭的置

换是所有如下形式的乘积:

$$(ijk)(lm).$$

每一置换可写成对换(ik)的乘积，对换 (ik) 只把对象 i 和 k 互换．例如循环置换(1234)可写成

$$(1234)=(12)(23)(34).$$

能写成偶数个对换乘积的偶置换构成一个群，即交错群 $\mathscr{A}_n$.

在阿贝尔群中，通常用 $a+b$ 来代替符号 $a\cdot b$． 在这种加法群中，用 0 代替 1，用 $-a$ 代替 a^{-1}．因而加法群的条件是:

1′) $a+b=b+a$ 是 $\mathscr{G}$ 的一个元素，

2′) $(a+b)+c=a+(b+c)$,

3′) $0+a=a$,

4′) $-a+a=0$.

【例】 每一矢量空间是一加法群.

在矢量空间中有两种运算：加法以及同(实或复)数 ϑ 的乘法．更一般地讲，假定我们有一个加法群 $\mathscr{G}$ 和一组“乘子”或“算符” ϑ，满足下列条件:

5′) 对每个算符 ϑ 和每个群元素 a，“乘积” ϑa 是 $\mathscr{G}$ 的一个确定元素，

6′) $\vartheta(a+b)=\vartheta a+\vartheta b$.

在这些条件下，$\mathscr{G}$ 称为“带算子群”.

若群 $\mathscr{G}$ 的一个非空子集 $\mathscr{H}$ 仍是一个群，则称它为 $\mathscr{G}$ 的子群．子集 $\mathscr{H}$ 构成 $\mathscr{G}$ 的一个子群必须满足两个条件:

a) 若 a 和 b 在 $\mathscr{H}$ 中，则 ab 在 $\mathscr{H}$ 中;

b) 若 a 在 $\mathscr{H}$ 中，a^{-1} 必在 $\mathscr{H}$ 中.

若 $\mathscr{G}$ 写成加法群，则要求任何子群 $\mathscr{H}$ 包含 $a+b$ 和 $-a$. 在带算子群情况下，只考虑容许子群，它在包含任何元素

a 的同时，也包含所有的乘积 ϑa．例：若将一矢量空间看作以实数或复数作为算符的加法群，则容许子群正是线性子空间．

群 $\mathscr{G}$ 的中心是由与群的所有元素 a 都可对易的那些元素 z 所组成的子群：

$$za = az \quad (\text{对 } \mathscr{G} \text{ 中所有的 } a).$$

将群 $\mathscr{G}$ 的一个元素 b 乘子群 $\mathscr{H}$ 的所有元素得到 $\mathscr{G}$ 中子群 $\mathscr{H}$ 的剩余类① $b\mathscr{H}$．当且仅当 $b^{-1}c$ 在 $\mathscr{H}$ 中时，二元素 b 和 c 才属于同一剩余类．两个不同的剩余类没有共同的元素，所有剩余类的集合是整个群 $\mathscr{G}$．例：交错群 $\mathscr{A}_n$ 在 $\mathscr{S}_n$ 中恰有两个剩余类，即偶置换类和奇置换类．

将一剩余类 $a\mathscr{H}$ 的各元素乘以另一剩余类 $b\mathscr{H}$ 的各元素，其结果不总是一剩余类．为了保证 $a\mathscr{H}\cdot b\mathscr{H}$ 总是一剩余类，必须假定 $\mathscr{H}$ 与它的所有共轭子群 $a\mathscr{H}a^{-1}$ 相同，即对 $\mathscr{G}$ 中所有 a 有

$$a\mathscr{H}a^{-1} = \mathscr{H} \text{ 或 } a\mathscr{H} = \mathscr{H}a.$$

这种子群 $\mathscr{H}$ 称为 $\mathscr{G}$ 的正规子群．

【例】 $\mathscr{A}_n$ 是 $\mathscr{S}_n$ 的一个正规子群．

若 $\mathscr{H}$ 是 $\mathscr{G}$ 的正规子群，则乘积 $a\mathscr{H}\cdot b\mathscr{H}$ 是剩余类 $ab\mathscr{H}$，因为

$$\begin{aligned} a\mathscr{H}\cdot b\mathscr{H} &= a(\mathscr{H}b)\mathscr{H} = a(b\mathscr{H})\mathscr{H} \\ &= ab\mathscr{H}^2 = ab\mathscr{H}. \end{aligned}$$

因此剩余类构成一个群：商群或剩余类群 $\mathscr{G}/\mathscr{H}$．

在阿贝尔群中，例如在矢量空间中，每个子群 $\mathscr{H}$ 都是正规子群．因此总能构成商群 $\mathscr{G}/\mathscr{H}$．如 $\mathscr{G}$ 是带算子的加法群，而 $\mathscr{H}$ 是容许子群，则剩余类 $a+\mathscr{H}$ 能被算符 ϑ 乘，因此剩余

① 即左陪集——译者注．

类群 $\mathscr{G}/\mathscr{H}$ 仍是一带算子群.

【例】 令 $\mathscr{G}$ 为一矢量空间 $(\boldsymbol{e}_1, \cdots, \boldsymbol{e}_n)$, $\mathscr{H}$ 为一子空间 $(\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_m)$. 子空间的基 $\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_m$ 加上 $n-m$ 个新矢量 $\boldsymbol{v}_{m+1}, \cdots, \boldsymbol{v}_n$ 就能扩展为全空间的一组基$(\boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_n)$. 为了得到一剩余类, 我们必须将一个矢量

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_1c_1+\cdots+\boldsymbol{v}_mc_m+\cdots+\boldsymbol{v}_nc_n$$

加上子空间的全部矢量 $\boldsymbol{v}_1b_1+\cdots+\boldsymbol{v}_mb_m$, 所得到的剩余类由所有如下的矢量组成:

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_1a_1+\cdots+\boldsymbol{v}_ma_m+\boldsymbol{v}_{m+1}c_{m+1}+\cdots+\boldsymbol{v}_nc_n,$$

其中 $a_1, \cdots, a_m$ 是变量, 而 $c_{m+1}, \cdots, c_n$ 是固定的. 作为剩余类的代表可取矢量

$$\boldsymbol{v}_{m+1}c_{m+1}+\cdots+\boldsymbol{v}_nc_n.$$

因此剩余类群是 $n-m$ 维的矢量空间.

同态是指群 $\mathscr{G}$ 到另一个群 $\mathscr{G}'$ 内的映射 $a\to a'$, 它将乘积映射成乘积: $ab\to a'b'$.

若 $\mathscr{G}$ 的元素的象 a' 遍及整个群 $\mathscr{G}'$, 则称此同态为 $\mathscr{G}$ 到 $\mathscr{G}'$ 上的同态, 而 $\mathscr{G}'$ 称为 $\mathscr{G}$ 的同态象.

【例】 令 $\mathscr{G}$ 为对称群 $\mathscr{S}_n$. 若所有的偶置换映射为数 $+1$, 而所有的奇置换映射为 -1, 则得到 $\mathscr{S}_n$ 到由元素 $+1$ 和 -1 组成的群上的同态映射.

若 $\mathscr{G}$ 的不同元素总是映射为 $\mathscr{G}'$ 的不同元素, 则此同态称为同构. 如 $\mathscr{G}$ 到 $\mathscr{G}'$ 上的映射是同构映射, 则称群 $\mathscr{G}$ 和 $\mathscr{G}'$ 为同构的. 记作

$$\mathscr{G}\cong\mathscr{G}'.$$

令 $\mathscr{G}$ 和 $\mathscr{G}'$ 为带算子的加法群, 且二者带同一组算符 ϑ. $\mathscr{G}$ 到 $\mathscr{G}'$ 的同态将 $a+b$ 映射成 $a'+b'$. 算符-同态是指将 ϑa 映射为 $\vartheta a'$ 的同态. 术语"算符-同构"和"算符-同构的"的意

义也就很明显了. 符号$\cong$也用以表示算符-同构.

【例】 1) 实或复矢量空间的每一线性变换都是算符-同态, 只要我们仅取实数或复数作为算符 ϑ.

2) 同一数域上维数相同的任何两个矢量空间是算符-同构的.

如给定 $\mathscr{G}$ 到 $\mathscr{G}'$ 上的一个同态, $\mathscr{G}$ 中映射成 1 的元素构成 $\mathscr{G}$ 的一个正规子群 $\mathscr{N}$, 而具有一给定映象 a' 的元素总是构成一剩余类 $a\mathscr{N}$. 这样, 我们得到了剩余类 $a\mathscr{N}$ 和 $\mathscr{G}'$ 的元素 a' 之间的一一对应. 这种对应是一同构. 于是有:

同态定理 若 $\mathscr{G}'$ 为 $\mathscr{G}$ 的同态象, 则 $\mathscr{G}'$ 与一商群 $\mathscr{G}/\mathscr{N}$ 同构, 此处 $\mathscr{N}$ 为映象是 1 的 $\mathscr{G}$ 中元素所构成的正规子群.

在前面给出的对称群 $\mathscr{G}=\mathscr{S}_n$ 的例子中, 正规子群 $\mathscr{N}$ 是交错群 $\mathscr{A}_n$. 由此得到商群 $\mathscr{S}_n/\mathscr{A}_n$ 与 $+1$ 和 -1 构成的群 $\mathscr{G}'$ 同构.

对于算符-同态, 此同态定理也成立, 而不需作任何改变.

群的表示构成一类重要的同态关系. 令 $\mathscr{G}$ 为一任意群, 并令 $\mathscr{G}$ 的元素 a 映射成矢量空间 $\mathscr{V}$ 的线性变换 $\boldsymbol{A}$, 或者完全是一回事, 映射成矩阵 A, 使得 ab 的象是 AB. 这种同态映射称为 $\mathscr{G}$ 的通过线性变换或矩阵的表示 ρ. 空间 $\mathscr{V}$ 的维数 n 称为表示 ρ 的维数. 若映射 $\rho(a\to A)$ 为一一对应, 我们得到真实表示. 由于同态定理, $\mathscr{G}$ 的任何表示 ρ 都是某个商群 $\mathscr{G}/\mathscr{N}$ 的真实表示.

群表示理论应用于量子力学是基于下述想法.

薛定谔微分方程

$$H\psi=E\psi$$

对于变量 $x, y, z, \cdots$ 的某些变换是不变的, 诸如:

1. 各电子以及相同核的坐标置换.

2. 使力场，因而哈密顿量 H 保持不变的平移，旋转和反射. 让我们来考虑 2. 的几种特殊情况：

2a. 若有一原子，其中的核被看作是固定的，则我们必须考虑保持该点不变的反射与旋转.

2b. 若原子置于一均匀电场或磁场中，则绕固定点的旋转群必须被绕固定轴的回转群所取代. 也存在保持场不变的反射.

2c. 若有一双原子分子，且(在一级近似下)认为核是固定在空间中的，这时所考虑的旋转是绕二核连线的旋转，而反射则是关于通过此线的平面的反射. 如二核具有相同的原子序数，因而电荷相等，我们也可以考虑使二核相互交换位置的关于垂直于此轴的平面的反射.

刚才考虑的那些使哈密顿量保持不变的置换、旋转等等，恒构成一个群 $\mathscr{G}$. 因为：如果变换 A 和 B 使 H 保持不变，则 AB 和 A^{-1} 也使 H 保持不变. 恒等变换 I 自然使 H 不变.

此群的变换可以按下述方式作用于波函数 ψ. 令 $q_1, \cdots, q_f$ 为所考虑的原子或分子的 f 个电子的坐标. 字母 q 代表一组三个坐标 x, y, z. 如果一空间变换 T 将点 $q_1, \cdots, q_f$ 变换成点 $q_1', \cdots, q_f'$，则变换后的波函数 $\psi'=T\psi$ 将由下式确定(如§8)：

$$\psi'(q_1', \cdots, q_f')=\psi(q_1, \cdots, q_f),$$

或者也可以说由下式确定：

$$\psi'(q_1, \cdots, q_f)=\psi(T^{-1}q_1, \cdots, T^{-1}q_f).$$

容易看出，函数的这种变换是线性变换：

$$(\varphi+\psi)'=\varphi'+\psi',$$

$$(c\varphi)'=c\varphi'.$$

若二变换 S 和 T 一个接一个地作用(先 T 后 S)，我们得

到:

$$(ST)\psi = S(T\psi).$$

因为这些变换保持薛定谔微分方程不变，所以它们将解 ψ 变换为属于同一能量值的解 ψ'. 因此:

任一给定能级的本征函数被群 $\mathscr{G}$ 线性地变换着，且这些变换构成群 $\mathscr{G}$ 的一个表示.

如果我们能够将问题中各个群的所有可能表示分类，这也就同时给出了原子和分子的本征函数和能级的分类. 正如我们将要看到的，这种分类构成了能谱学的理论基础.

§ 11 表示的等价性和可约性

如果用矢量空间 $\mathscr{V}$ 的线性变换给出了群 $\mathscr{G}$ 的一个表示 ρ，那末把 $\mathscr{V}$ 看作带算子的加法群常常是有益的. 算符是复数 $\alpha, \beta, \cdots$ 而群元素是 $a, b, \cdots$. 若群元素 a 用线性变换 $\boldsymbol{A}$ 表示，则乘积 $a\boldsymbol{v}$ 由下式定义:

$$a\boldsymbol{v} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{v}.$$

$a \to \boldsymbol{A}$ 是 $\mathscr{G}$ 的一个表示，即 ab 对应于 $\boldsymbol{AB}$，这一事实由下式表示:

$$(ab)\boldsymbol{v} = a(b\boldsymbol{v}).$$

符号 $a\boldsymbol{v}$ 在量子力学的应用中是很自然的. 用 $R\psi$ 或 $P\psi$ 表示旋转 R 或置换 P 作用于本征函数 ψ 上的结果是自然的. 没有必要为表示群元素 a、R 或 P 的各线性变换再引入新的字母 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{R}$ 或 $\boldsymbol{P}$.

符号 $a\boldsymbol{v}$ 的另一优点是: 群论的所有概念和定理皆可直接应用于被看作带算子加法群的空间 $\mathscr{V}$. 这样，由受同一群 $\mathscr{G}$ 作用的两个矢量空间 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{V}'$ 的算符-同构概念立即得出表示的等价性概念:

将矢量空间 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{V}'$ 看作带算子 a（$\mathscr{G}$ 的元素）和 β（复数）的群，若二者为算符同构的，则群 $\mathscr{G}$ 的两个表示 ρ 和 ρ' 等价.

或者可等效地表示为：

如能选取 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{V}'$ 中的基矢，使得任意群元素 a 在群 $\mathscr{G}$ 的两个表示中用同一矩阵 A 来表示，则此二表示等价.

如在 $\mathscr{V}'$ 中引入新基，则第二表示的矩阵成为 $P^{-1}AP$. 因此，当且仅当存在一确定矩阵 P，使得

$A'=P^{-1}AP$ 对所有的 a 皆成立时，二矩阵表示 $\rho(a\to A)$ 和 $\rho'(a\to A')$ 等价.

由加法群 $\mathscr{U}$ 的容许子群 $\mathscr{V}$ 的概念立即得到 $\mathscr{U}$ 的不变子空间的概念，即在群 $\mathscr{G}$ 的作用下变到自身内的线性子空间 $\mathscr{V}$. 如果存在不仅含有零矢量，但又不是整个空间 $\mathscr{U}$ 的不变子空间，则称此表示为可约的，这时矢量空间 $\mathscr{U}$ 也称为可约的（对群 $\mathscr{G}$ 而言）.

可约表示的矩阵形式如何？我们可以在子空间 $\mathscr{V}$ 中选取一组基矢 $\boldsymbol{u}_1, \cdots, \boldsymbol{u}_h$，将其扩充为整个空间 $\mathscr{U}$ 的一组基矢 $\boldsymbol{u}_1, \cdots, \boldsymbol{u}_n$. 那末我们有

$$
\begin{aligned}
a\boldsymbol{u}_\mu &= \sum_1^h \boldsymbol{u}_\lambda p_{\lambda\mu} \quad (\mu=1, \cdots, h), \\
a\boldsymbol{u}_\nu &= \sum_1^h \boldsymbol{u}_\lambda q_{\lambda\nu} + \sum_{h+1}^n \boldsymbol{u}_\lambda S_{\lambda\nu} \quad (\nu=h+1, \cdots, n).
\end{aligned} \tag{11.1}
$$

因此矩阵 A 具有如下形式：

$$
A=\begin{pmatrix} P & Q \\ 0 & S \end{pmatrix},
$$

其中 P, Q, S 为任意矩阵，而 0 为零矩阵. 矩阵 P 属于 $\mathscr{G}$ 在子空间 $\mathscr{V}$ 中的表示，而矩阵 S 属于 $\mathscr{G}$ 在商空间 $\mathscr{U}/\mathscr{V}$ 中的

表示.

基矢 $\boldsymbol{u}_{h+1}$, …, $\boldsymbol{u}_n$ 的选取在一定程度上是任意的，唯一的条件是：$\boldsymbol{u}_1$, …, $\boldsymbol{u}_n$ 线性无关，因而构成 $\mathscr{U}$ 的一组基. 如果能适当选取这 $n-h$ 个矢量，使矩阵元 $q_{\lambda\nu}$ 皆为零，这就意味着矢量 $\boldsymbol{u}_{h+1}$, …, $\boldsymbol{u}_n$ 产生另一不变子空间 $\mathscr{W}$. 在此情况下，整个空间 $\mathscr{U}$ 是 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{W}$ 的直和：

$$\mathscr{U}=\mathscr{V}\oplus\mathscr{W} \tag{11.2}$$

这样，矩阵 A 的形式为：

$$A=\begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & S \end{pmatrix}, \tag{11.3}$$

而表示为 $\rho'(a\to P)$ 和 $\rho''(a\to S)$ 二表示之和.

$$\rho=\rho'+\rho''.$$

如果情况正是如此，则矩阵 S 属于 $\mathscr{G}$ 在子空间 $\mathscr{W}$ 中的表示. 但我们也看出它们属于 $\mathscr{G}$ 在商空间 $\mathscr{U}/\mathscr{V}$ 中的表示. 因此，$\mathscr{W}$ 和 $\mathscr{U}/\mathscr{V}$ 同构. 我们得到同构定理：

$$\mathscr{U}=\mathscr{V}\oplus\mathscr{W} \text{ 蕴涵 } \mathscr{W}\cong\mathscr{U}/\mathscr{V}.$$

此同构定理是更普遍的群论同构定理的一种特殊情况，后者断言，对于群 $\mathscr{G}$ 的任意正规子群 $\mathscr{V}$ 和任意子群 $\mathscr{W}$，下列同构关系成立：

$$\mathscr{V}\mathscr{W}/\mathscr{V}\cong\mathscr{W}/\mathscr{D}.$$

$\mathscr{V}\mathscr{W}$ 为所有乘积 vw（v 在 $\mathscr{V}$ 中，而 w 在 $\mathscr{W}$ 中）所构成的群，而 $\mathscr{D}$ 为 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{W}$ 的交. 在加法群的情况下，须把 $\mathscr{V}\mathscr{W}$ 改写成 $\mathscr{V}+\mathscr{W}$.

在下面，我们将主要考虑群的幺正变换表示①. 任何使 $\mathscr{U}$ 的子空间 $\mathscr{V}$ 保持不变的幺正变换也使正交补空间 $\mathscr{W}$ 保持不变. 由此得出整个空间 $\mathscr{U}$ 是 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{W}$ 的直和. 因此在

① 一般称为酉表示或幺正表示——译者注.

幺正的情况下，总可假设可约表示的矩阵具有(11.3)的形式。

更一般地说来，如 $\mathscr{A}$ 和 $\mathscr{B}$ 为加法群 $\mathscr{G}$ 的子群，我们可以构成子群 $\mathscr{A}+\mathscr{B}$，它由和 $a+b$ (a 在 $\mathscr{A}$ 中，b 在 $\mathscr{B}$ 中) 的全体构成．如果 $\mathscr{A}$ 和 $\mathscr{B}$ 只有零元素是共同的，则 $\mathscr{A}+\mathscr{B}$ 的每个元素就只能以唯一方式写成和 $a+b$．此时，和 $\mathscr{A}+\mathscr{B}$ 称为直和，用 $\mathscr{A}\oplus\mathscr{B}$ 表示．

完全相同，我们可以构成若干个子群的和：

$$\mathscr{S}=\mathscr{B}_1+\mathscr{B}_2+\cdots+\mathscr{B}_h.$$

如 $\mathscr{S}$ 的每个元素只能以唯一的方式写成和

$$s=b_1+b_2+\cdots+b_h,$$

则我们有直和：

$$\mathscr{S}=\mathscr{B}_1\oplus\mathscr{B}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{B}_h.$$

其充分必要条件为：每个 $\mathscr{B}_j$ 与前面各 $\mathscr{B}$ 之和只有零元素是共同的．

在乘法群中，我们可以构成正规子群 $\mathscr{B}$ 的乘积和直积．在此情况下，直积的条件为，每个 $\mathscr{B}$ 与前面诸 $\mathscr{B}$ 的乘积只有单位元素是共同的．

若带算子的加法群除自身以及仅由零构成的子群外，没有容许子群，则称为不可约的或极小的．若群是不可约的子群的直和：

$$\mathscr{G}=\mathscr{B}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{B}_h,$$

则称 $\mathscr{G}$ 为完全可约的．

同样，如果一表示的矢量空间被看作是带算子的加法群时是完全可约的，则称此表示是完全可约的．在此情况下，表示是不可约表示之和：

$$\rho=\rho_1+\rho_2+\cdots+\rho_h,$$

而表示的矩阵可写成如下形式：

$$A=\begin{pmatrix}P_1 & & & \\ & P_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & P_h\end{pmatrix},$$

在矩阵 $P_1, \cdots, P_h$ 之外皆为零.

完全可约表示的例

令 $\mathscr{G}=\mathscr{S}_3$ 是由数字 1, 2, 3 的所有置换构成的群. 通过取三个基矢 $\boldsymbol{u}_1, \boldsymbol{u}_2, \boldsymbol{u}_3$ 并将置换作用于这些基矢, 例如:

$$(123)\boldsymbol{u}_1=\boldsymbol{u}_2,$$

$$(123)\boldsymbol{u}_2=\boldsymbol{u}_3,$$

$$(123)\boldsymbol{u}_3=\boldsymbol{u}_1,$$

能得到 $\mathscr{G}$ 的一个表示.

这些置换诱导出三维矢量空间($\boldsymbol{u}_1, \boldsymbol{u}_2, \boldsymbol{u}_3$)的线性变换:

$$(123)(\boldsymbol{u}_1c_1+\boldsymbol{u}_2c_2+\boldsymbol{u}_3c_3)=\boldsymbol{u}_2c_1+\boldsymbol{u}_3c_2+\boldsymbol{u}_1c_3.$$

这些变换使恒正厄米型

$$c_1^*c_1+c_2^*c_2+c_3^*c_3$$

保持不变, 因此我们得到 $\mathscr{S}_3$ 的一个幺正线性变换表示. 此表示是可约的, 因为矢量

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{u}_1+\boldsymbol{u}_2+\boldsymbol{u}_3$$

对所有置换是不变的. 乘积 $\boldsymbol{v}c$ 构成一维的不变线性子空间 $\mathscr{V}$. $\mathscr{V}$ 的正交补空间 $\mathscr{W}$ 也是不变的, 而差

$$\boldsymbol{w}_1=\boldsymbol{u}_1-\boldsymbol{u}_2,$$

$$\boldsymbol{w}_2=\boldsymbol{u}_2-\boldsymbol{u}_3$$

构成 $\mathscr{W}$ 的基. 此二维子空间 $\mathscr{W}$ 是不可约的: 它没有一维的不变子空间. 因此 $\mathscr{U}$ 是完全可约的:

$$\mathscr{U}=\mathscr{V}+\mathscr{W}.$$

$\mathscr{S}_3$ 在 $\mathscr{U}$ 中的表示是维数为 1 和 2 的两个不可约表示的和. 1 维表示即"恒等表示": $\mathscr{S}_3$ 中的每个置换都使 $\boldsymbol{v}$ 保持不变, 且用一阶单位矩阵(1)表示. 为了得到 2 维表示的矩阵, 我们将 $\mathscr{S}_3$ 中的置换作用于基矢 $\boldsymbol{w}_1$ 和 $\boldsymbol{w}_2$, 例如:

$$(12)\boldsymbol{w}_1=\boldsymbol{u}_2-\boldsymbol{u}_1=-\boldsymbol{w}_1,$$

$$(12)\boldsymbol{w}_2=\boldsymbol{u}_1-\boldsymbol{u}_3=\boldsymbol{w}_1+\boldsymbol{w}_2.$$

因此表示置换(12)的矩阵为

$$\begin{pmatrix}-1 & 1\\ 0 & 1\end{pmatrix},$$

以此类推.

定理 幺正表示总是完全可约的.

【证】 如矢量空间 $\mathscr{U}$ 是不可约的, 它只是一个不可约表示的直和, 因此是完全可约的. 如 $\mathscr{U}$ 是可约的, 且 $\mathscr{V}$ 是不变子空间, 则 $\mathscr{U}$ 是 $\mathscr{V}$ 和正交补空间 $\mathscr{W}$ 的直和. 对于 $\mathscr{V}$ 和 $\mathscr{W}$ 可以重复上述讨论. 这样我们将最终达到所给定的表示的完全分解.

在原子和分子的量子理论中出现的表示总是幺正的, 因为粒子的每个旋转、反射或置换都使下列遍及整个空间的积分保持不变:

$$N(\psi)=\int\psi^*\psi dV.$$

可约性概念在量子理论中是重要的, 原因如下:

假设在一定近似下忽略了哈密顿量 H 的某些项时, 量子力学系统(如原子的电子系统)的能级是已知的. 然后, 又将被忽略项作为微扰项 εW 加在近似哈密顿量 H_0 上, 这样便得到全哈密顿量:

$$H=H_0+\varepsilon W.$$

现在假定 H_0 和 εW 对于某一群 $\mathscr{G}$ 是不变的. 任一能级的无微扰及有微扰本征函数都在 $\mathscr{G}$ 的变换下线性地变换着. $\mathscr{G}$ 的这些表示可能是可约的，也可能是不可约的. 我们有理由假定，令 ε 趋于零时，$\mathscr{G}$ 所诱导出的有微扰本征函数的变换将趋于无微扰本征函数的变换. 现在可以清楚地看到，变换的可约集不可能趋于不可约集. 由下列形式的矩阵:

$$\begin{pmatrix} P & Q \\ 0 & S \end{pmatrix},$$

在极限情况下，我们总得到同样形式的矩阵，即其左下角为一零矩阵. 同样，表示的维数(行和列的数目)在极限情况下也保持不变.

当然，可能碰巧在极限情况下若干能级变为相等，这时，对 $\varepsilon=0$，我们得到一个可约表示. 但是可约表示不可能在极限情况下变成不可约表示.

因此，如在 $\varepsilon=0$ 的极限情况下，我们有一 n 维不可约表示，则对小的 ε 此表示仍为不可约的. 可以按同样的道理使 ε 越来越大，这样就得到了下述结果(也适用于大的微扰):

如果在无微扰哈密顿量 H_0 的本征函数空间中有群 $\mathscr{G}$ 的一个不可约表示，而 $\mathscr{G}$ 保持总哈密顿量 $H=H_0+\varepsilon W$ 不变，则微扰不引起本征值 E 的分裂. 加上微扰后，我们仍有同样维数 n 的不可约表示.

同样，我们证明了:

如果 $\varepsilon=0$ 时，我们有一 n 维完全可约表示，它是 r 个不可约表示 ρ_1, ρ_2, $\cdots$, ρ_r 的直和，则能量项 E 最多分裂为 r 项，如该能量项分裂成 r 项，则这些项的本征函数将按照当 $\varepsilon\to0$ 时趋于 ρ_1, $\cdots$, ρ_r 的不可约表示变换.

我们将要确定所研究的群的所有可能的不可约表示. 在

所有情况下，都可能用量子数(整数或半整数)来区分不可约表示. 如 ε 是连续变化的，这样的数不可能跃变，因此，这些表示必须对所有 ε 值保持不变.

§ 12 阿贝尔群的表示. 例子

在阿贝尔群 $\mathscr{G}$ 的一个幺正表示 $(a\to \boldsymbol{A})$ 中，表示群元素 a, b, $\cdots$ 的所有变换 $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$, $\cdots$ 皆可对易:

$$ab=ba, \text{ 所以 } \boldsymbol{AB}=\boldsymbol{BA}.$$

因此根据§9最后的定理，这些变换的矩阵可以同时对角化. 这意味着，存在一组正交基矢 $\boldsymbol{v}_1$, $\cdots$, $\boldsymbol{v}_n$, 使得在群 $\mathscr{G}$ 作用下，一维子空间 $(\boldsymbol{v}_1)$, $\cdots$, $(\boldsymbol{v}_n)$ 变换成其自身. 由此得出：阿贝尔群的每一幺正表示都是完全可约的，其不可约成分是一维的.

【例 1】 令 $\mathscr{G}$ 是 n 阶循环群. 意即此群由一生成元 a 的各次幂 1, a, a^2, $\cdots$, a^{n-1} 组成，n 次幂 a^n 为 1.

不可约表示是一维的. 设生成元 a 用只有一个元素 α 的矩阵 (α) 表示. 由此得出：a^2 用 (α^2) 表示，等等. 最后 $a^n=1$ 用 (α^n) 表示. 因此 $\alpha^n=1$, 即 α 为 1 的 n 次根. 在复数域中，正好有 n 个不同的 n 次根，即

$$\alpha=\exp\frac{2\pi i m}{n} \quad (m=0,\ 1,\ \cdots,\ n-1).$$

因此 n 阶循环群正好有 n 个不可约表示. 任意表示是一维表示之和.

有这样的情况：在分解中，某个不可约表示出现 n 次. 例如，若 $a\to(\alpha)$ 是一不可约表示，则

$$a\to\begin{pmatrix}\alpha & 0\\ 0 & \alpha\end{pmatrix}$$

是一可约表示.

二全同粒子(电子或核)的置换构成一2阶循环群. 生成元 a 是相互交换粒子的置换(12). 不可约表示由下式给出:

$$a \to (+1) \text{ 和 } a \to (-1).$$

置换 $a=(12)$ 作用于属于表示 $(+1)$ 的矢量 $\boldsymbol{v}_+$ 使它们保持不变,而作用于属于表示(-1)的矢量 $\boldsymbol{v}_-$ 时使它们变号:

$$a\boldsymbol{v}_+ = \boldsymbol{v}_+, \ a\boldsymbol{v}_- = -\boldsymbol{v}_-.$$

矢量 $\boldsymbol{v}_+$ 称为对称的,矢量 $\boldsymbol{v}_-$ 称为反对称的.

作为应用,让我们来考虑氦原子的能谱. 核被看作是空间中的一个固定点,并忽略自旋. 在每一能级上,有一组对称的本征函数或一组反对称的本征函数(或二者都有,但电子之间的相互作用常常使对称项和反对称项不相同). 这样,氦原子的能谱恰好由两个谱项系组成,其中一个(单项系)只具有对称本征函数,而另一个(三重项系)只具有反对称本征函数.

对于空间反演

$$x' = -x, \ y' = -y, \ z' = -z$$

和恒等变换组成的群上述结论也成立. 这里我们也有两类基矢 $\boldsymbol{v}_+$ 和 $\boldsymbol{v}_-$. 通常称矢量 $\boldsymbol{v}_+$ 具有反演特征数 $+1$, 矢量 $\boldsymbol{v}_-$ 具有反演特征数 -1. 因此任意原子的能谱由具有不同的反演特征数 $w=\pm 1$ 的两个分系组成.

【例 2】 轴旋转群 $\mathscr{O}_2$. 令 a_β 为绕固定轴转一 β 角的旋转. 这些旋转构成一阿贝尔群 $\mathscr{G}$: 轴旋转群 $\mathscr{O}_2$①. 我们考虑连续表示

$$a_\beta \to A_\beta.$$

因为是阿贝尔群,不可约表示是1维的. 因此,我们可将

① 也有人称此群为回转群——译者注.

任意不可约表示写成

$$A_\beta=(\chi(\beta)).$$

矩阵元 $\chi(\beta)$ 是满足函数方程

$$\chi(\beta+\gamma)=\chi(\beta)+\chi(\gamma)$$

的复值函数. 此方程的连续解为

$$\chi(\beta)=e^{c\beta}.$$

对于单值表示，我们必须要求

$$\chi(2\pi)=\chi(0),$$

故 $e^{2\pi c}$ 必须为1，所以 c 必须是 i 的整数倍：

$$c=-mi.$$

因此单值不可约表示由下式给出：

$$\chi(\beta)=e^{-im\beta}, \tag{12.1}$$

其中 $m=0, \pm1, \pm2, \cdots$ 每个连续幺正表示由这些不可约表示组成.

此表示的主要应用是在分子光谱方面. 在一级近似中，双原子分子可看作是在固定于空间中的两个核的场中运动的一个电子系统. 绕连结二核之轴的旋转将任何能级的本征函数变换为同一能级的本征函数. 这样便得到了轴旋转群的一个幺正表示，它是连续的，因为小的旋转只使本征函数发生微小的改变. 由于任一幺正表示是完全可约的，故此表示可分解为(12.1)形式的不可约表示. 量子数 m 区分不同类型的本征函数，它们在旋转下的行为不同.

绝对值 $|m|$ 通常用 Λ 表示. $\Lambda=0(m=0)$ 的项称为 Σ-项, $\Lambda=1(m=\pm1)$ 的项称为 Π-项, $\Lambda=2(m=\pm2)$ 的项称为 Δ-项，等等. 希腊字母 Σ、Π、$\Delta\cdots$ 相应于原子光谱学中的拉丁字母 $s, p, d\cdots$ (见§6). 现在我们来考虑为什么在希腊字母记号中不区分符号相反的 m 值的项(例如 $m=+1$ 和 $m=$

−1 的项).

【例 3】 轴旋转-反射群 $\mathscr{R}_2$

在前述近似下，双原子分子的哈密顿量对于通过轴的平面的反射是不变的．轴旋转和反射构成一非阿贝尔群：轴旋转-反射群 $\mathscr{R}_2$.

群 $\mathscr{R}_2$ 可由所有回转和一个反射生成．和前面一样，用 a 表示绕 z-轴转一角度的旋转，而 s_y 表示一确定的反射，例如由下式确定的反射：

$$x' = x,\ y' = -y,\ z' = z.$$

下列群关系成立：

$$a_\beta a_\gamma = a_{\beta+\gamma},\ a_\beta s_y = s_y a_{-\beta}.$$

在 $\mathscr{R}_2$ 的任意连续幺正表示的矢量空间中，我们首先可以将轴旋转群的表示分解为一维不可约表示，每个用一转动量子数 m 表征，即可以引入基矢 $\boldsymbol{v}_m$，它们在旋转作用下被乘以 $e^{-im\beta}$：

$$a_\beta \boldsymbol{v}_m = e^{-im\beta}\boldsymbol{v}_m.$$

现在首先假定 m 是正的：

$$m = \Lambda > 0.$$

反射 s_y 将 $\boldsymbol{v}_\Lambda$ 变换为矢量 $\boldsymbol{v}_{-\Lambda}$，因为有：

$$a_\beta(s_y\boldsymbol{v}_\Lambda) = s_y a_{-\beta}\boldsymbol{v}_\Lambda = s_y e^{i\Lambda\beta}\boldsymbol{v}_\Lambda = e^{+i\Lambda\beta}(s_y\boldsymbol{v}_\Lambda).$$

令 $s_y\boldsymbol{v}_\Lambda = \boldsymbol{v}_{-\Lambda}$，则得到：

$$a_\beta\boldsymbol{v}_\Lambda = e^{-i\Lambda\beta}\boldsymbol{v}_\Lambda,$$

$$a_\beta\boldsymbol{v}_{-\Lambda} = e^{+i\Lambda\beta}\boldsymbol{v}_{-\Lambda},$$

$$s_y\boldsymbol{v}_\Lambda = \boldsymbol{v}_{-\Lambda},$$

$$s_y\boldsymbol{v}_{-\Lambda} = s_y s_y\boldsymbol{v}_\Lambda = \boldsymbol{v}_\Lambda.$$

因此二维子空间 $\mathscr{S} = (\boldsymbol{v}_\Lambda,\ \boldsymbol{v}_{-\Lambda})$ 对于群 $\mathscr{R}_2$ 是不变的．在此子空间中，$\mathscr{R}_2$ 的表示是不可约的，因为如果有一个 1-维的

不变子空间 $\mathscr{S}'$，我们就可将轴旋转群作用于其上，并在此子空间中找到一本征矢 $\boldsymbol{v}_M$，它具有如下性质：

$$a_\beta \boldsymbol{v}_M = e^{-iM\beta}\boldsymbol{v}_M.$$

此处 M 只能是 $+\Lambda$ 或 $-\Lambda$，而 $\boldsymbol{v}_M$ 只能是 $\boldsymbol{v}_\Lambda$ 或 $\boldsymbol{v}_{-\Lambda}$，因为这些是 $\mathscr{S}$ 中仅有的 a_β 的本征矢. 因此子空间 $\mathscr{S}'$ 必含有 $\boldsymbol{v}_\Lambda$ 或者 $\boldsymbol{v}_{-\Lambda}$. 但是，反射 s_y 将 $\boldsymbol{v}_\Lambda$ 变为 $\boldsymbol{v}_{-\Lambda}$，反之亦然. 所以，$\mathscr{S}'$ 必须包含 $\boldsymbol{v}_\Lambda$ 和 $\boldsymbol{v}_{-\Lambda}$，因而 $\mathscr{S}'$ 等于 $\mathscr{S}$.

因此，$\mathscr{S}$ 决定 $\mathscr{R}_2$ 的一个不可约表示，其中旋转 a_β 和反射 s_y 分别由下列矩阵表示：

$$\begin{pmatrix} e^{-i\Lambda\beta} & 0 \\ 0 & e^{+i\Lambda\beta} \end{pmatrix} \text{ 和 } \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

此表示写成 ρ_Λ.

$\Lambda=0$ 的情况是不同的. 在此情况下，矢量 $\boldsymbol{v}_\Lambda$ 和 $s_y\boldsymbol{v}_\Lambda = \boldsymbol{v}_{-\Lambda}$ 对于旋转都是不变的. 我们可构成它们的和与差

$$\boldsymbol{v}_0^+ = \boldsymbol{v}_\Lambda + \boldsymbol{v}_{-\Lambda},$$

$$\boldsymbol{v}_0^- = \boldsymbol{v}_\Lambda - \boldsymbol{v}_{-\Lambda},$$

并求出

$$s_y\boldsymbol{v}_0^+ = \boldsymbol{v}_0^+,$$

$$s_y\boldsymbol{v}_0 = -\boldsymbol{v}_0^-.$$

矢量 $\boldsymbol{v}_0^+$ 或为零，或生成 1-维子空间，其中所有矢量在群 $\mathscr{R}_2$ 作用下不变：

$$s_y\boldsymbol{v}_0^+ = \boldsymbol{v}_0^+,$$

$$a_\beta\boldsymbol{v}_0^+ = \boldsymbol{v}_0^+.$$

同样，$\boldsymbol{v}_0^-$ 或为零，或生成 1-维子空间，其中的矢量在旋转时，而不是在反射时不变：

$$s_y\boldsymbol{v}_0^- = -\boldsymbol{v}_0^-,$$

$$a_\beta\boldsymbol{v}_0^- = \boldsymbol{v}_0^-.$$

因此，除 2-维表示 $\rho_\Lambda(\Lambda>0)$ 外，还有两个不可约表示

ρ_0^+ 和 ρ_0^-，二者都是1-维的. 在两种情况下表示 a_β 的矩阵都是$(+1)$，而表示 s_y 的矩阵，对 ρ_0^+ 是$(+1)$，对 ρ_0^- 是(-1).

最终结果是:

$\mathscr{R}_2$ 的不可约连续表示是:

$$\rho_0^+,\ \rho_0^-,\ \rho_1,\ \rho_2,\ \cdots$$

对分子光谱的应用如下. 如量子数 Λ 为正，总存在两个线性独立的本征函数 ψ_λ 和 $\psi_{-\lambda}$，它们具有相同的能量. 如 Λ 为零，即有 Σ-项，则有两类本征函数 ψ_0^+ 和 ψ_0^-，相应的项称为 Σ^+ 项和 Σ^- 项.

正如这个例子所表明，非阿贝尔群 $\mathscr{G}$ 可以具有1-维表示. 但是这些表示不是真实的，因为群元素不可对易，但矩阵却可对易. 乘积 ab 和 ba 对应于同一矩阵$(\alpha\beta)$，因此"换位子"

$$ab(ba)^{-1}=aba^{-1}b^{-1}$$

是用单位矩阵表示. 这些换位子及其乘积构成一子群，即 $\mathscr{G}$ 的换位子群. 任何一维表示是某个阿贝尔商群 $\mathscr{G}/\mathscr{N}$ 的一个真实表示，正规子群 $\mathscr{N}$ 至少包含换位子群.

【例4】 对称群 $\mathscr{S}_n(n>2)$ 不是阿贝尔群. 在换位子中我们找到:

$$(ij)(ijk)(ij)^{-1}(ijk)^{-1}=(ijk).$$

这些3-循环生成交错群 $\mathscr{A}_n$. 因此 $\mathscr{S}_n$ 的每个一维表示是商群 $\mathscr{S}_n/\mathscr{A}_n$ 的一个表示. 此商群是2阶循环群，因此它只有两个表示: 第一个是恒等表示或对称表示，其中所有的置换都用单位矩阵(1)表示; 第二个是交错表示，其中偶置换用$(+1)$表示，而奇置换用(-1)表示. $\mathscr{S}_n$ 的所有其他表示都是高维的.

【例5】 对称群 $\mathscr{S}_3$

在例3中决定 $\mathscr{R}_2$ 的表示时所用的同一方法也可以决定 $\mathscr{S}_3$的不可约表示. 从矢量空间 $\mathscr{V}$ 中 $\mathscr{S}_3$ 的任意表示出发，首

先我们可以只限于考虑由3–循环(123)生成的子群$\mathscr{A}_3$. 此循环群的任何表示是完全可约的，不可约表示是一维的. 如在例1中所见，三阶循环群$\mathscr{A}_3$正好有三个不可约表示，生成元(123)用矩阵(1)、(ζ)或(ζ^*)之一表示，此处ζ和ζ^*是1的三次根：

$$\zeta=\exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right) \quad 及 \quad \zeta^*=\zeta^{-1}=\exp\left(-\frac{2\pi i}{3}\right).$$

若矢量$\boldsymbol{v}_\zeta$属于根ζ，则置换(12)将$\boldsymbol{v}_\zeta$变换成属于根$\zeta^*=\zeta^{-1}$的$\boldsymbol{v}_{\zeta^*}$，因为我们有：

$$\begin{aligned}(123)\boldsymbol{v}_{\zeta^*}&=(123)(12)\boldsymbol{v}_\zeta=(12)(123)^{-1}\boldsymbol{v}_\zeta\\&=(12)\zeta^{-1}\boldsymbol{v}_\zeta=\zeta^{-1}\boldsymbol{v}_{\zeta^*}.\end{aligned}$$

矢量$\boldsymbol{v}_\zeta$和$\boldsymbol{v}_{\zeta^*}$决定一空间($\boldsymbol{v}_\zeta$, $\boldsymbol{v}_{\zeta^*}$)，其中产生一个2–维的不可约表示. 另一方面，对$\mathscr{A}_3$的所有置换保持不变的矢量$\boldsymbol{v}_1$，构成一线性子空间，其中产生由(12)生成的二阶循环群的一个表示. 此表示可分解为1–维的不可约表示，其中，(12)或用(+1)或用(−1)表示. 这两个1–维表示从前面的例子中已经知道了：它们是$\mathscr{S}_3$的“对称”和“反对称”表示. 此外，在类似($\boldsymbol{v}_\zeta$, $\boldsymbol{v}_{\zeta^*}$)的空间中，只存在一个2–维不可约表示. 在此表示中，群的生成元(123)和(12)表示如下：

$$(123)\to\begin{pmatrix}\zeta & 0\\ 0 & \zeta^*\end{pmatrix},\ (12)\to\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}.$$

每个不可约表示都与此三个表示之一等价，且每个表示都是完全可约的，在§14中我们将看到这一点.

在§9中所求得的$\mathscr{S}_3$的2–维不可约表示自然应当等价于空间($\boldsymbol{v}_\zeta$, $\boldsymbol{v}_{\zeta^*}$)中的表示，这很容易通过直接运算证实.

§ 13 唯一性定理

定理 1 如 $\mathscr{G}=\mathscr{G}_1\oplus\mathscr{G}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r$ 是带算子的不可约加法群的一个直和，且 $\mathscr{H}$ 是 $\mathscr{G}$ 的任意容许子群，则有：

$$\mathscr{G}=\mathscr{H}\oplus\mathscr{G}_i\oplus\mathscr{G}_j\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_k,$$

其中 $i, j, \cdots, k$ 构成 $\{1, 2, \cdots, r\}$ 的一个子集.

【证】 我们构造

$$\mathscr{H}_1=\mathscr{H}+\mathscr{G}_1,$$

$$\mathscr{H}_2=\mathscr{H}_1+\mathscr{G}_2,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\mathscr{H}_r=\mathscr{H}_{r-1}+\mathscr{G}_r=\mathscr{G}.$$

$\mathscr{H}$ 和 $\mathscr{G}_1$ 的交是 $\mathscr{G}_1$ 的正规子群，因为 $\mathscr{G}_1$ 是极小的，所以此交或等于 $\mathscr{G}_1$ 或等于 $\{0\}$. 在第一种情况下，$\mathscr{G}_1$ 包含在 $\mathscr{H}$ 中，因此我们得到 $\mathscr{H}_1=\mathscr{H}$. 在第二种情况下，和 $\mathscr{H}+\mathscr{G}_1$ 是直和，可写成 $\mathscr{H}_1=\mathscr{H}\oplus\mathscr{G}_1$.

用同样的方法，可将 $\mathscr{H}_2=\mathscr{H}_1+\mathscr{G}_1$ 改写成 $\mathscr{H}_2=\mathscr{H}_1$ 或 $\mathscr{H}_2=\mathscr{H}_1\oplus\mathscr{G}_2$. 所有的和 $\mathscr{H}_{i-1}+\mathscr{G}_i$ 或者是直和，或者 $\mathscr{G}_i$ 可去掉. 这样，我们最终可将 $\mathscr{G}$ 写成 $\mathscr{H}$ 和某些 $\mathscr{G}_i$ 的一个直和.

定理 2 如 $\mathscr{G}=\mathscr{G}_1\oplus\mathscr{G}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r$，
且 $\mathscr{G}=\mathscr{G}'_1\oplus\mathscr{G}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r$，
则 $\mathscr{G}_1\cong\mathscr{G}'_1$.

【证】 § 11 的同构定理蕴涵：

$$\mathscr{G}_1\cong\mathscr{G}/(\mathscr{G}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r),$$

以及

$$\mathscr{G}'_1\cong\mathscr{G}/(\mathscr{G}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r).$$

定理 3 如 $\mathscr{G}=\mathscr{G}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r$，

且 $\mathscr{G}=\mathscr{H}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{H}_s$,

若所有的 $\mathscr{G}_i$ 和 $\mathscr{H}_k$ 是不可约的，则 $r=s$，且 $\mathscr{G}_i$ 按某种顺序与 $\mathscr{H}_k$ 同构.

【证】 对 $\mathscr{H}=\mathscr{H}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{H}_s$ 应用定理 1，得到:

$$\mathscr{G}=(\mathscr{H}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{H}_s)+\mathscr{G}',$$

$\mathscr{G}'$ 是某些 $\mathscr{G}_k$ 的和. 由定理 2 得出:

$$\mathscr{G}'\cong\mathscr{H}_1,$$

因此，$\mathscr{G}'$ 是不可约的，所以和 $\mathscr{G}'$ 只由一项 $\mathscr{G}_i$ 组成. 将 $\mathscr{G}_i$ 重新编号，我们可设 $\mathscr{G}'=\mathscr{G}_1$.

因此 $\mathscr{G}_1\cong\mathscr{H}_1$，而且:

$$\mathscr{G}=\mathscr{H}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{H}_s\oplus\mathscr{G}_1.$$

现在我们可以重复同样的讨论，将定理 1 应用于 $\mathscr{H}=\mathscr{H}_3\oplus\cdots\oplus\mathscr{H}_s+\mathscr{G}_1$，并将 $\mathscr{G}_2$，…，$\mathscr{G}_r$ 重新编号，则得到 $\mathscr{G}_2=\mathscr{H}_2$，以及:

$$\mathscr{G}=\mathscr{H}_3\oplus\cdots\oplus\mathscr{H}_s\oplus\mathscr{G}_1\oplus\mathscr{G}_2,$$

按此方式继续下去，最后得到:

$$\mathscr{G}=\mathscr{H}_s\oplus\mathscr{G}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_{s-1}.$$

由定理 2 得出 $\mathscr{H}_s\cong\mathscr{G}_s\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r$. 因为 $\mathscr{H}_s$ 是不可约的，和 $\mathscr{G}_s\oplus\cdots\oplus\mathscr{G}_r$ 只能包含一项，因此我们得出 $r=s$，以及 $\mathscr{G}_s\cong\mathscr{H}_s$. 这样定理 3 证完.

推论 如任何群的一个表示 ρ 是完全可约的:

$$\rho=\rho_1+\cdots+\rho_r,$$

则不可约成分 ρ_1，…，ρ_r 被唯一地确定到等价表示. 因此，说一完全可约表示 ρ 包含不可约表示成分 ρ_1 一次和另一成分 ρ_2 三次等等是有意义的.

定理 1 蕴涵着:

$$\mathscr{G}/\mathscr{H}=\mathscr{G}_p\oplus\mathscr{G}_q\oplus\cdots,$$

指标 $p, q, \cdots$ 构成指标 $i, j, \cdots, k$ 的补集①. 因为 $\mathscr{G}$ 的每个同态象都与某个商群 $\mathscr{G}/\mathscr{H}$ 同构，我们得到下述定理:

定理 4 完全可约加法群的每个同态象都与 $\mathscr{G}$ 的某些分解成分的直和同构.

§14 克罗内克(Kronecker)乘积变换

从现在起，我们将丢掉粗体字表示矢量和线性变换的习惯. 因此我们将用同一字母 A 来表示线性算符 $\boldsymbol{A}$ 及其矩阵 $\boldsymbol{A}$. 这样做不会引起任何混乱.

假设给定了 m-维矢量空间 $\mathscr{U}$ 的一个线性变换 A 和 n-维矢量空间 $\mathscr{V}$ 的一个线性变换 B. 例如，可取 m 个未定元 $u_1, \cdots, u_m$ 的所有线性型 $u_1c_1+\cdots+u_mc_m$ 的集合作为 $\mathscr{U}$，同样可取 n 个未定元 $v_1, \cdots, v_n$ 的所有线性型 $v_1d_1+\cdots+v_nd_n$ 的集合作为 $\mathscr{V}$. 未定元 u_i 和 v_k 为此二空间的基矢.

$m\cdot n$ 个乘积 u_iv_k 可看作一矢量空间 $\mathscr{W}$ 的基矢. $\mathscr{W}$ 的元素为双线性型:

$$\sum u_iv_kc_{ik}.$$

若 u_i 按线性变换 A 变换:

$$Au_j=u'_j=\sum u_ia_{ij},$$

而 v_k 按线性变换 B 变换:

$$Bv_l=v'_l=\sum v_kb_{kl},$$

则对于乘积 u_iv_k 也得到一线性变换:

$$u'_jv'_l=(\sum u_ia_{ij})(\sum v_kb_{kl})=\sum u_iv_ka_{ij}b_{kl}. \qquad (14.1)$$

乘积空间 $\mathscr{W}$ 中的这个线性变换称为乘积变换 $A\times B$. 乘积

① 补集 (complementary set) 似有误. $p, q, \cdots$ 集和 $i, j, \cdots, k$ 集应是重合的——译者注.

变换的矩阵元 $c_{ik,jl}$ 为:

$$c_{ik,jl}=a_{ij}b_{kl}.$$

容易看出，变换 $A\times B$ 可作用于任意乘积 uv，意指 A 作用于 u 而 B 作用于 v:

$$(A\times B)(uv)=(Au)(Bv). \tag{14.2}$$

现令 $a\to A$ 和 $a\to A'$ 为群 $\mathscr{G}$ 的两个表示 ρ 和 ρ'，我们立即可看出: $a\to A\times A'$还是一个表示: 乘积表示$\rho\rho'$.

正如矢量空间 $\mathscr{U}$ 和 $\mathscr{V}$ 可看作是带 $\mathscr{G}$ 的算子的加法群，同样，由乘积 uv 生成的乘积空间 $\mathscr{W}$ 也可看作是带 $\mathscr{G}$ 的算子的加法群. 按照(14.2)，我们得到下列乘法规则:

$$a(uv)=(au)(av), \tag{14.3}$$

用文字表述为: 算子 a 作用于二矢量的乘积，等于将它分别作用于二因子上.

当 ab 作用于 uv，其结果相当于先作用 b 再作用 a:

$$(ab)(uv)=a(b(uv)),$$

因此，$\rho\rho'$ 实际上是 $\mathscr{G}$ 的一个表示.

三个或更多个表示可按同样方式相乘，于是有:

$$\rho\rho'\rho''=(\rho\rho')\rho''=\rho(\rho'\rho'').$$

下述定理的证明留给读者:

幺正表示的任何乘积仍是幺正的.

现在令 ρ 和 ρ' 为两个不可约表示. 我们问: 在什么条件下，乘积表示 $\rho\rho'$ 的矢量空间 $\mathscr{W}$ 包含不为零的不变矢量 w?

$\mathscr{W}$ 的每个矢量 w 皆可写成:

$$w=\sum u_i v_k c_{ik}=\sum_1^m u_i v_i',$$

其中 m 为 $\mathscr{U}$ 的维数，而

$$v_i'=\sum v_k c_{ik}.$$

如 w 不为零，则 v_i' 不全为零. w 为不变矢量的条件如

下：

$$aw=w,$$

或

$$\sum(au_i)(av_i')=\sum u_j v_j'. \tag{14.4}$$

现在令
$$au_i=\sum u_j\alpha_{ji}.$$

将此式代入(14.4)，得到：

$$\sum u_j\alpha_{ji}\cdot av_i'=\sum u_j v_j',$$

或者因为 u_j 是线性无关的，故得到：

$$\sum \alpha_{ji}av_i'=v_j'. \tag{14.5}$$

现在，如用(α_{ij}')表示转置矩阵 A'：

$$\alpha_{ij}'=\alpha_{ji},$$

并用 $B=(\beta_{hi})$表示(α_{ij}')的逆矩阵，我们可对 av_i' 解(14.5)：

$$av_i'=\sum v_h'\beta_{hi}. \tag{14.6}$$

此公式蕴涵着：$(v_1', \cdots, v_m')$是 $\mathscr{V}$ 的一个不变子空间，因为 $\mathscr{V}$ 是不可约的，所以

$$(v_1', \cdots, v_m')=\mathscr{V},$$

因此 $m\geqq n$. 将 $\mathscr{U}$ 和 $\mathscr{V}$ 的地位互换，便得到 $n\geqq m$，所以 $m=n$. 由此得出，$v_1', \cdots, v_m'$ 是线性无关的：它们构成 $\mathscr{V}$ 的一组基，并可重新命名为 $v_1, \cdots, v_n$. 现在由(14.6)得出，在表示 ρ' 中代表 a 的矩阵为：

$$B=(\beta_{hi}).$$

因此：

如表示 $\rho\rho'$ 的矢量空间 $\mathscr{W}$ 中含有不变矢量 w，则可在表示 ρ' 的空间中选取一组基$(v_1, \cdots, v_n)$使得 ρ' 的矩阵恰好为 ρ 的逆转置矩阵，且下式成立：

$$w=\sum u_j v_j.$$

对于每个表示 ρ，我们恰好有一个对偶表示[①] $\tilde{\rho}$ 使得 $w=$

① 也称共轭表示——译者注。

$\sum u_j v_j$ 是乘积空间中 $\mathscr{W}$ 的不变矢量. $\tilde{\rho}$ 的各矩阵是 ρ 的各矩阵的逆转置矩阵. $\tilde{\rho}$ 的对偶表示仍是 ρ. 如 ρ 是不可约的, $\tilde{\rho}$ 也不可约, 反之亦然.

若 ρ 为幺正表示, 且 $\mathscr{U}$ 的基矢 u_i 是正交和归一的, 则逆转置矩阵 $B=(\beta_{hi})$ 是 A 的复共轭:

$$B=A^*.$$

因此幺正表示的对偶表示是复共轭表示 $a\to A^*$.

从现在起我们将只考虑幺正表示. 我们已看到, 任何表示都是完全可约的:

$$\rho=\rho_1+\cdots+\rho_h. \tag{14.7}$$

如在表示 ρ 的空间中存在一不变矢量 w, 则不可约成分之一 ρ_k 是恒等表示 $a\to 1$, 反之亦然.

令 σ 为不可约幺正表示. 由 (14.7) 和 σ 可构成乘积表示:

$$\rho\sigma=\rho_1\sigma+\cdots+\rho_h\sigma.$$

如果此完全可约表示包含恒等表示 l 作为不可约成分, 即乘积之一 $\rho_k\sigma$ 包含 l, 则此 ρ_k 与 σ 的对偶表示 $\tilde{\sigma}$ 等价. 反之, 若 ρ_k 之一与 $\tilde{\sigma}$ 等价, 则乘积表示 $\rho\sigma$ 包含恒等表示 l 作为不可约成分.

如取乘积表示 $\rho'\rho''$ 作为 ρ, 则得到结论:

当且仅当 $\rho'\rho''\sigma$ 包含恒等表示 l 时, 乘积表示 $\rho'\rho''$ 包含 $\tilde{\sigma}$ 作为不可约成分.

对于1-维表示, 乘积表示是显然的: 如 ρ 是表示 $a\to\chi(a)$, 而 ρ' 是表示 $a\to\chi'(a)$, 则乘积表示为:

$$a\to\chi(a)\chi'(a).$$

如只有 ρ 是1-维的: $a\to\chi(a)$, 而 ρ' 是任意的: $a\to A$, 则乘积表示为:

$$a \to \chi(a) A.$$

若 ρ' 可约，则 $\rho\rho'$ 也可约，反之亦然，因为若可约集的所有矩阵皆乘以数 $\chi(a)$ 或 $\chi(a)^{-1}$，则该集仍可约．因此，如 ρ 为 1-维而 ρ' 不可约，则 $\rho\rho'$ 仍不可约．另一方面，若 ρ 与 ρ' 皆高于 1-维，则乘积 $\rho\rho'$ 可能是可约的．

【例】 我们来计算旋转-反射群 $\mathscr{R}_2$ 的不可约表示：

$$\rho_0^+,\ \rho_0^-,\ \rho_1,\ \rho_2,\ \cdots$$

的乘积．

首先考虑乘积 $\rho_\lambda\rho_\mu$，假定 λ 与 μ 为正值．ρ_λ 的矢量空间的基矢为 $u_{\pm\lambda}$，ρ_μ 的矢量空间的基矢为 $v_{\pm\mu}$．乘积为：

$$u_\lambda v_\mu,\ u_{-\lambda}v_{-\mu},\ u_\lambda v_{-\mu},\ u_{-\lambda}v_\mu.$$

反射 s_y 使头两个乘积互换，也使后两个乘积互换．如将旋转 a_β 作用于第一对，则矢量 $u_\lambda v_\mu$ 和 $u_{-\lambda}v_{-\mu}$ 分别乘以因子：

$$e^{-i(\lambda+\mu)\beta} \text{ 和 } e^{i(\lambda+\mu)\beta};$$

因此这一对按 $\rho_{\lambda+\mu}$ 变换．同样，$u_\lambda v_{-\mu}$，$u_{-\lambda}v_\mu$ 乘以因子：

$$e^{-i(\lambda-\mu)\beta} \text{ 和 } e^{i(\lambda-\mu)\beta}.$$

因此，如 λ 和 μ 不同，则这一对按 $\rho_{|\lambda-\mu|}$ 变换．另一方面，如 $\lambda=\mu$，则二矢量 $u_\lambda v_{-\lambda}$ 和 $u_{-\lambda}v_\lambda$ 对于 a_β 是不变的．其和

$$u_\lambda v_{-\lambda}+u_{-\lambda}v_\lambda$$

在 s_y 作用下不变，而其差

$$u_\lambda v_{-\lambda}-u_{-\lambda}v_\lambda$$

在 s_y 作用下须乘以 -1．因此，若 λ 与 μ 皆为正，则有：

$$\rho_\lambda\rho_\mu=\rho_{\lambda+\mu}+\rho_{|\lambda-\mu|} \quad (\text{若 } \lambda\neq\mu),$$

$$\rho_\lambda\rho_\lambda=\rho_{\lambda+\lambda}+\rho_0^+ + \rho_0^-.$$

然后考虑 $\lambda>0$ 和 $\mu=0^+$ 或 0^- 的情况．如 μ 为 0^+，乘积 $u_\lambda v_0$ 和 $u_{-\lambda}v_0$ 按 u_λ 和 $u_{-\lambda}$ 的方式变换，因此乘积表示为 ρ_λ：

$$\rho_\lambda\rho_0^+=\rho_\lambda.$$

如 μ 为 0^-，乘积 $u_\mu v_0$ 和 $-u_{-\mu}v_0$ 按 ρ_λ 变换，因此：

$$\rho_\lambda\rho_0^- = \rho_\lambda.$$

其余的情况是显然的：

$$\rho_0^+\rho_0^+ = \rho_0^+,$$

$$\rho_0^+\rho_0^- = \rho_0^-,$$

$$\rho_0^-\rho_0^- = \rho_0^+.$$

§15 与给定表示的所有算符可对易的算符

令 $\mathscr{U}$ 和 $\mathscr{V}$ 为带共同算符集合 $\mathscr{G}$ 的两个矢量空间，并令 T 为将 $\mathscr{U}$ 映射成 $\mathscr{V}$ 的线性变换. 如 T 为一算符-同态，即对于 $\mathscr{G}$ 中所有的 $\boldsymbol{a}$ 有：

$$T(av) = a(Tv). \tag{15.1}$$

如 $\mathscr{G}$ 是一个群，并且 $a\to A$ 和 $a\to A'$ 分别是 $\mathscr{G}$ 用 $\mathscr{U}$ 和 $\mathscr{V}$ 中线性变换的表示. 我们可将(15.1)写成：

$$TA = A'T. \tag{15.2}$$

或者如 $\mathscr{U}=\mathscr{V}$，$A=A'$，则可写成：

$$TA = AT.$$

我们的问题是要确定所有满足 (15.1) 或 (15.2) 的变换 T. 在研究此问题时，最好是避免 $a\to A$ 和 $a\to A'$ 之类写法，而将 T 的条件写成较简单的形式(15.1).

我们首先考虑 $\mathscr{U}$ 是不可约的情况. 在此情况下，所有满足 (15.1) 的 T 之集合由舒尔引理 (Lemma of Schur) 给出. 该引理由 1 和 2 两部分组成：

1. 若 $\mathscr{U}$ 是不可约的，则任何算符-同态 T 或是同构映射或是将每个矢量都映射为零. 一个很简单的证明稍后即给出.

首先让我们来讨论，在这两种情况下发生了什么. 在第一种情况下，$\mathscr{U}$ 与 $\mathscr{V}$ 的一个容许子空间同构. 如 $\mathscr{V}$ 也不可

约，此容许子空间必是整个 $\mathscr{V}$，从而 $\mathscr{U}\cong\mathscr{V}$. 在 $\mathscr{U}=\mathscr{V}$ 的特殊情况下，可对 $\mathscr{U}$ 和 $\mathscr{V}$ 选用同一组基矢. 在此情况下，我们可以更进一步断言：

2. T 的矩阵是单位矩阵 I 的倍数 λI

【证】 根据同态定理，T 是商空间 $\mathscr{U}/\mathscr{W}$ 的同构①. 如果 $\mathscr{U}$ 不可约，$\mathscr{W}$ 或为 $\{0\}$，或为整个 $\mathscr{U}$. 在第一种情况下，T 是一同构. 在第二种情况下，T 将每个矢量都映射为 0. 这样 1 就得证.

现在假定 $\mathscr{U}=\mathscr{V}$；我们需要证明 $T=\lambda I$. 令 λ 为久期方程

$$\mathrm{Det}(T-\lambda I)=0,$$

的任意一个根. 如果 T 与所有的算符 a 可对易，则 $T-\lambda I$ 也如此. 因为 $T-\lambda I$ 的行列式为零，所以它不能是同构映射. 因此，根据 1，$T-\lambda I$ 必须为零. 这就证明了 2.

当然，如不假定 $\mathscr{U}$ 和 $\mathscr{V}$ 重合，而只是同构，则同样的结论 $T=\lambda I$ 仍然成立，只要 $\mathscr{V}$ 的基矢正好是 $\mathscr{U}$ 的基矢在该同构映射下的象.

根据舒尔引理，与不可约表示的所有矩阵都可对易的所有矩阵 T 的集合是完全确定的：它由所有的 λI 矩阵组成.

我们的下一个问题是，要确定与一完全可约表示可对易的所有矩阵 T.

令 $\mathscr{V}$ 为带一组算符 $\mathscr{G}$ 的矢量空间，并假定 $\mathscr{V}$ 是完全可约的：

$$\mathscr{V}=\mathscr{V}_1\oplus\mathscr{V}_2\oplus\cdots\oplus\mathscr{V}_r, \tag{15.3}$$

$\mathscr{V}_i$ 是不可约的. 我们需要确定将 $\mathscr{V}$ 映射成 $\mathscr{V}$ 的所有算符-同态映射 T.

在 (15.3) 中，可以假定（比如说）$\mathscr{V}_1, \cdots, \mathscr{V}_k$ 是同构

① 意指 $\mathscr{U}$ 的象 $T(\mathscr{U})$ 与商空间 $\mathscr{U}/\mathscr{W}$ 同构：$T(\mathscr{U})\cong\mathscr{U}/\mathscr{W}$——译者注.

的，而与其余的 $\mathscr{V}_i$ 不同构．在 $\mathscr{V}_1$ 中可选任意一组基矢，而在 $\mathscr{V}_2$，…，$\mathscr{V}_k$ 中可以引入相应的基矢组，它们是由 $\mathscr{V}_1$ 中的基矢通过从 $\mathscr{V}_1$ 到 $\mathscr{V}_2$，…，$\mathscr{V}_k$ 的同构映射得到的．这样做之后，$\mathscr{G}$ 的元素在 $\mathscr{V}_1$，$\mathscr{V}_2$，…，和 $\mathscr{V}_k$ 中都可用同样的矩阵表示．

当我们知道了算符-同构 T 怎样作用于 $\mathscr{V}_1$，$\mathscr{V}_2$，…，$\mathscr{V}_r$ 中的矢量，T 就完全知道了．现在令 v 是 $\mathscr{V}_1$ 中的任意矢量．其象 Tv 可按(15.3)分解：

$$Tv=w=w_1+w_2+\cdots+w_r. \tag{15.4}$$

映射 $v\to w$ 是算符-同态．因而映射 $w\to w_1$，$v\to w_1$，$v\to w_2$，…，$v\to w_r$，也都是算符-同态．根据舒尔引理，每个这类映射 $v\to w_\nu$ 或是同构，或是将 $\mathscr{V}_1$ 映射为零．仅当 $\nu=1$，…，k 时才可能是同构，因为只有 $\mathscr{V}_1$，…，$\mathscr{V}_k$ 与 $\mathscr{V}_1$ 同构．所有其他 w_{k+1}，…，w_r 必须为零．而且，$v\to w_1$，…，$v\to w_k$ 各线性变换的矩阵必须都是单位矩阵 I 的倍数．因此，从 $\mathscr{V}_1$ 到 $\mathscr{V}_\mu$ 的映射 $v\to w$ 的矩阵可写成 $\tau_{\mu 1}I$，此处 μ 从 1 到 k．同样，从 $\mathscr{V}_2$ 到 $\mathscr{V}_\mu$ 的映射矩阵可写成 $\tau_{\mu 2}I$，等等，直到 $\mathscr{V}_k$．从 $\mathscr{V}_{k+1}$ 开始是一组新的同构空间 $\mathscr{V}$，等等．

将变换 T 作用于 $\mathscr{V}_1$，$\mathscr{V}_2$，…，$\mathscr{V}_r$ 的基矢，最后得到 T 的矩阵为如下形式：

$$\begin{pmatrix}
\begin{array}{|ccc|}\hline \tau_{11}I & \cdots & \tau_{1k}I \\ \vdots & & \vdots \\ \tau_{k1}I & \cdots & \tau_{kk}I \\ \hline \end{array} & & \\
& \begin{array}{|cc|}\hline \tau_{k+1,k+1}I & \cdots \\ \vdots & \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \hline \end{array} & \\
& & \ddots
\end{pmatrix} \tag{15.5}$$

上述结果也可叙述如下：若将同构空间 $\mathscr{V}_1$, …, $\mathscr{V}_k$ 的基矢按下列方式写成 k 行：

$$\begin{array}{ll} v_{11},\ v_{12},\ \cdots,\ v_{1m} & (\mathscr{V}_1\text{ 的基}), \\ v_{21},\ v_{22},\ \cdots,\ v_{2m} & (\mathscr{V}_2\text{ 的基}), \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ v_{k1},\ v_{k2},\ \cdots,\ v_{km} & (\mathscr{V}_k\text{ 的基}), \end{array}$$

则 $\mathscr{G}$ 的算符将此矩形的各行变换为其自身，且各行的变换方式相同，而算符 T 通过同一线性变换将矩形的各列变换为其自身，变换矩阵如下：

$$T_1=\begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \cdots & \tau_{1k} \\ \vdots & & & \\ \tau_{k1} & \tau_{k2} & \cdots & \tau_{kk} \end{pmatrix}. \tag{15.6}$$

其他子空间 $\mathscr{V}_{k+1}$, …, $\mathscr{V}_r$ 给出类似的基矢矩形.

容易看出，由形如(15.5)的矩阵所定义的变换 T 可与 $\mathscr{G}$ 中的算符 a 对易. 因此确定所有可对易变换 T 的问题完全解决了. 系数 $\tau_{\mu\nu}$ 是任意的.

在此阶段从代数论中引入某些概念是有用的.

【定义 1】 环 $\mathscr{R}$ 若同时又是域 $\mathscr{F}$ 上的矢量空间，则称为一个代数. 这意味着：对 $\mathscr{R}$ 中的元素 u, v, …定义了三种运算：加法 $u+v$，乘法 uv 以及矢量 v 与域 $\mathscr{F}$ 中元素 γ 的乘法 $v\gamma$. 本书中，$\mathscr{F}$ 总是复数域 $\mathbb{C}$，$\mathscr{R}$ 总是有限维的.

【例 1】 取有限群 $\mathscr{G}$ 的元素 s, t, … 作为矢量空间 $\mathscr{R}$ 的基矢，就得到 $\mathscr{G}$ 的群代数 $\mathscr{R}$. 环 $\mathscr{R}$ 的元素皆为和的形式：

$$v=\sum_t t\gamma_t,$$

其中 γ_t 为复系数，乘积 uv 由下式定义：

$$(\sum s\beta_s)(\sum t\gamma_t)=\sum_{s,t} st\beta_s\gamma_t.$$

【例 2】 具有任意复矩阵元 τ_{ik} 的 n 行 n 列矩阵 T 构成一 n^2 维代数 $\mathscr{M}_n$: n 阶全矩阵代数(full matrix algebra).

为了表明 $\mathscr{M}_n$ 是 n^2 维, 我们引入 n^2 个基本元素 C_{ik}. 矩阵 C_{ik} 的 i 行 k 列矩阵元为 1, 而所有其他矩阵元皆为零. 每个矩阵 T 是一个和:

$$T = \sum C_{ik}\tau_{ik}.$$

C_{ik} 的乘法规则为:

$$C_{hi}C_{ik} = C_{hk},$$

$$C_{hi}C_{jk} = 0 \quad (i \neq j).$$

【定义 2】 当且仅当满足下述三条件时, 代数 $\mathscr{R}$ 称为子代数 $\mathscr{A}_1, \cdots, \mathscr{A}_r$ 的直和:

$$\mathscr{R} = \mathscr{A}_1 \oplus \cdots \oplus \mathscr{A}_r.$$

1. 矢量空间 $\mathscr{R}$ 是子空间 $\mathscr{A}_1, \cdots, \mathscr{A}_r$ 的直和.

2. $\mathscr{A}_i$ 是环.

3. 所有 $i \neq k$ 的乘积 $\mathscr{A}_i\mathscr{A}_k$ 为零. 这表示: 对于 $\mathscr{A}_i$ 中的 a_i 和 $\mathscr{B}_k$ 中的 b_k 有 $a_ib_k = 0$.

若满足这三个条件, $\mathscr{R}$ 的结构就完全决定于子环 $\mathscr{A}_i$ 的结构. 实际上, 如

$$a = a_1 + \cdots + a_r$$

和

$$b = b_1 + \cdots + b_r$$

是 $\mathscr{A}$ 的元素, 则其和与积为:

$$a + b = (a_1 + b_1) + \cdots + (a_r + b_r),$$

$$ab = a_1b_1 + \cdots + a_rb_r.$$

我们已确定了与一完全可约表示可对易的所有变换 T. 矩阵 T 具有 (15.5) 的形式, τ_{ij} 是任意复数. 每个 T 对应于形如(15.6)之矩阵 $T_1, \cdots, T_q$ 的一个有限集:

$$T_1=\begin{pmatrix}\tau_{11} & \cdots & \tau_{1k}\\ \vdots & & \\ \tau_{k1} & \cdots & \tau_{kk}\end{pmatrix}\quad T_2=\begin{pmatrix}\tau_{k+1,k+1} & \cdots \\ \vdots & \\ & \end{pmatrix},\ \cdots$$

诸 T 矩阵构成一代数 $\mathscr{R}$，它是按下述方式定义的子代数 $\mathscr{A}_1, \cdots, \mathscr{A}_q$ 的直和．假定 $T_2=0, \cdots, T_q=0$，而 T_1 中的 τ_{ij} 是任意的，便得到 $\mathscr{A}_1$ 的一个元素．同样，如 T_2 是任意的，而所有其他 T_i 为零，则得到 $\mathscr{A}_2$ 的一个元素，依此类推．显然，代数 $\mathscr{A}_1, \cdots, \mathscr{A}_s$ 与 k 阶全矩阵代数同构（$k=k_1, k_2, \cdots, k_q$），$\mathscr{R}$ 是它们的直和：

$$\mathscr{R}=\mathscr{A}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{A}_s.$$

因此有下述定理：

与一完全可约矩阵集可对易的所有矩阵 T 的代数是与 $k_1, \cdots, k_q$ 阶全矩阵代数同构的诸代数之直和．

同样的证明还得出下述结论：

如给定两组线性变换 A 和 T，每个 A 和每个 T 皆可对易，且至少有一组是完全可约的，则可选取基矢排成如下矩形：

$$\begin{matrix}v_{11} & \cdots & v_{1n}\\ \vdots & & \vdots\\ v_{s1} & \cdots & v_{sn}\end{matrix}$$

使得每个变换 A 将各行变换为其自身，且所有行都按同一矩阵变换，而每个变换 T 则将矩形的列变换为其自身，且所有的列都按同一矩阵变换．这一结果证明在量子力学中十分有用．

§16　有限群的表示①

① 本节的内容对于本书中所讨论的量子力学方面的应用并非绝不可缺的．但是对于想了解群表示论的中心思想的读者却是必需的．表示论最初是弗罗比尼斯 (G. Frobenius) 所发展的．本节中所用的证明方法则属于爱米·诺瑟 (Emmy Noether)．

令 $\mathscr{G}$ 为具有 h 个元素的有限群. 在 $\mathscr{G}$ 的任一表示的空间中可选择一任意恒正厄米型，并将群的所有变换作用于此厄米型. 变换后的型之和仍是一恒正厄米型 H. 表示群元素的诸变换使 H 保持不变,因此它们是幺正变换. 这就蕴涵着下述结论:

有限群 $\mathscr{G}$ 的每个表示都是完全可约的.

在前一节中，我们已构造了 $\mathscr{G}$ 的群代数 $\mathscr{R}$，它是所有和

$$v=\sum t\gamma_t$$

的环,其中 γ_t 为任意复系数. 此群代数可看作群 $\mathscr{G}$ 作用于其上的一个矢量空间. 因为，如 s 为任意群元素，乘积 sv 仍在 $\mathscr{R}$ 中,下列变换:

$$v\longrightarrow sv.$$

是将 $\mathscr{R}$ 变换成其自身的线性变换. $\mathscr{G}$ 的这个特殊表示称为 $\mathscr{G}$ 的正规表示 (regular representation). 其维数等于群的阶数 h.

矢量空间 $\mathscr{R}$ 的线性子空间 $\mathscr{L}$ 若在包含每个元素 v 的同时也包含所有的乘积 sv, 则 $\mathscr{L}$ 是 $\mathscr{R}$ 的不变子空间. 如 $\mathscr{L}$ 是不变子空间,则它也包含所有的乘积:

$$\sum s\beta_s\cdot v=u\cdot v,$$

其中 u 是环 $\mathscr{R}$ 的任意元素. 这种子空间称为环 $\mathscr{R}$ 中的左理想.

因为任一表示都是完全可约的,所以正规表示也如此. 这意味着: $\mathscr{R}$ 是最小左理想的直和:

$$\mathscr{R}=\mathscr{L}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{L}_r. \qquad (16.1)$$

定理 1 $\mathscr{G}$ 的每个不可约表示都包含在正规表示中，即等价于由一最小左理想 $\mathscr{L}$ 所规定的表示.

【证】 我们首先注意到，群 $\mathscr{G}$ 的每个表示都按下列方式

定义群代数 $\mathscr{R}$ 的一个表示：如群元素 s 用矩阵 S 表示，则 $\mathscr{R}$ 的元素 $\sum s\beta_s$ 用 $\sum S\beta_s$ 表示.

现在令 v 是一不可约表示的矢量空间 $\mathscr{V}$ 中的一个固定的非零矢量. 我们把 $\mathscr{R}$ 和 $\mathscr{V}$ 看作是带 $\mathscr{G}$ 的算符的加法群，并用下式定义从 $\mathscr{R}$ 到 $\mathscr{V}$ 的一个映射：

$$u \to uv. \tag{16.2}$$

此线性映射是一算符同态，因为对于 $\mathscr{G}$ 中的每个 s，有：

$$su \to (su)v = s(uv).$$

在同态映射 (16.2) 下，$\mathscr{R}$ 的象包含矢量 $e \cdot v = v$，所以此象不是零空间，因此它必须是整个 $\mathscr{V}$，即 (16.2) 是 $\mathscr{R}$ 到 $\mathscr{V}$ 上的同态.

现在我们能够应用 § 13 的定理 4，该定理说：完全可约加法群的每个同态象与群的某些分解成分的直和同构. 将此定理应用于加法群 $\mathscr{R}$ 及其同态象 $\mathscr{V}$，我们得出：$\mathscr{V}$ 与出现在分解式 (16.1) 中的某些左理想的一个直和同构. 但因为 $\mathscr{V}$ 是不可约的，所以此直和只能包含一个 $\mathscr{L}_i$. 因此 $\mathscr{V}$ 与一个最小左理想 $\mathscr{L}_i$ 同构，定理得证.

推论 因为 $\mathscr{G}$ 的所有表示都是完全可约的，且所有的不可表示都等价于最小左理想所规定的表示，所以每个表示都能分解为与最小左理想所规定的表示等价的不可约表示. 换言之，每个表示空间都是与 $\mathscr{R}$ 的最小左理想同构的最小不变子空间的直和.

为了求出有多少个不等价的不可约表示，必须确定环 $\mathscr{R}$ 的结构. 为此目的，我们来确定将 $\mathscr{R}$ 变换为其自身的线性变换中与正规表示的所有矩阵都可对易的所有变换. 换言之，当把 $\mathscr{R}$ 看作是带 $\mathscr{G}$ 的算符的加法群时，我们要确定 $\mathscr{R}$ 的所有算符-同态. 令 T 是这样一个算符-同态. 对于 $\mathscr{G}$ 中所有的

s 和 $\mathscr{R}$ 中所有的 v，有：

因此 $$Tsv=sTv,$$

$$T\sum s\beta_s v=\sum s\beta_s Tv,$$

$$Tuv=uTv$$

对 $\mathscr{R}$ 中所有的 u 和 v 皆成立．现在令 v 是 $\mathscr{G}$ 的单位元 e．我们得出：

$$Tu=uTe.$$

设 $Te=t$，最后得到：

$$Tu=ut.$$

这意味着，线性变换 T 恰好相当于用固定因子 t 右乘 u．对于每个 T 恰好有一个 t，反之亦然．乘积 T_1T_2 对应于乘积 t_2t_1，因子换了顺序，因为我们有：

$$T_1T_2\cdot e=T_1(T_2e)=T_1t_2=t_2t_1.$$

和 T_1+T_2 对应于和 t_1+t_2：

$$(T_1+T_2)e=T_1e+T_2e=t_1+t_2.$$

因此，在所有算符 T 的代数 $\mathscr{A}$ 和代数 $\mathscr{R}$ 之间有反同构关系．我们知道，$\mathscr{A}$ 是全矩阵代数的一个直和，因此 $\mathscr{R}$ 与全矩阵代数的一个直和反同构．现在全矩阵代数与其自身反同构，因为如 A' 是矩阵 A 的转置矩阵，则映射 $A\to A'$ 是反同构映射：

$$(AB)'=B'A'.$$

因此我们有：

定理 2 有限群的群代数 $\mathscr{R}$ 与全矩阵代数的一个直和同构：

$$\mathscr{R}=\mathscr{R}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{R}_q. \tag{16.3}$$

为了得到 $\mathscr{R}$ 的所有不可约表示，我们须求出 $\mathscr{R}$ 分解成左理想的一个分解式(16.1)．为此，只需将每个矩阵代数 $\mathscr{R}_\nu$

分解成无穷小左理想就够了. 例如, 考虑代数 $\mathscr{R}_1$.

令 $\mathscr{R}_1$ 是全矩阵环 $\mathscr{M}_n$. 我们引入 § 15 中所定义的 n^2 个基本元素 C_{ik}. 下列元素

$$C_{11},\ C_{21},\ \cdots,\ C_{n1} \tag{16.4}$$

生成 $\mathscr{M}_n$ 中的左理想 $\mathscr{L}_1$. 同样, C_{i2} 生成左理想 $\mathscr{L}_2$, 等等. 这样, 我们就得到了 n 个左理想 $\mathscr{L}_1, \cdots, \mathscr{L}_n$. 为了求出左理想 $\mathscr{L}_1$ 所规定的 $\mathscr{M}_n$ 的表示, 必须用基元(16.4)乘任意元素

$$t=\sum C_{ik}\tau_{ik}, \tag{16.5}$$

并用同一些基元来表示此乘积:

$$\Big(\sum_{i,k} C_{ik}\tau_{ik}\Big)C_{j1}=\sum C_{ij}\tau_{ij}C_{j1}=\sum C_{i1}\tau_{ij}.$$

因此, 表示 $\mathscr{M}_n$ 中元素(16.5)的矩阵正是矩阵(τ_{ij}).

上述表示是左理想 $\mathscr{L}_1$ 所规定的. 左理想 $\mathscr{L}_2, \cdots, \mathscr{L}_n$ 所规定的正是同一表示; 因此左理想 $\mathscr{L}_1, \cdots, \mathscr{L}_n$ 是算符同构的. 表示 $t\to(\tau_{ij})$ 是不可约的, 因为 τ_{ij} 是完全任意的复数. 因此, $\mathscr{L}_i$ 是最小理想, 故我们得到下列分解:

$$\mathscr{R}_1=\mathscr{M}_n=\mathscr{L}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{L}_n. \tag{16.6}$$

对于 $\mathscr{R}_2, \cdots, \mathscr{R}_q$ 也有同样的结果, 只是 $n_2, \cdots, n_q$ 可以不同于 $n=n_1$. 将分解式(16.6)代入(16.3), 最后得到:

$$\mathscr{R}=(\mathscr{L}_1\oplus\cdots\oplus\mathscr{L}_{n_1})\oplus(\mathscr{L}_{n_1+1}\oplus\cdots\oplus\mathscr{L}_{n_1+n_2})\oplus\cdots,$$

其中 $\mathscr{L}_1, \cdots, \mathscr{L}_{n_1}$ 是同构的, $\mathscr{L}_{n_1+1}, \cdots, \mathscr{L}_{n_1+n_2}$ 也是同构的, 依次类推. $\mathscr{R}_1$ 的元素 t 在 $\mathscr{L}_1$ 所规定的表示 ρ_1 中用矩阵 (τ_{ij}) 表示, 而在所有其他表示 $\rho_2, \cdots, \rho_q$ 中用 0 表示. 表示 $\rho_1, \cdots, \rho_q$ 是不等价的. 不等价表示 ρ_i 的数目等于分解式(16.3)中环 $\mathscr{R}_i$ 的数目. 除 $\rho_1, \cdots, \rho_q$ 以外, 没有其他不可约表示. 在正规表示中, 每一表示 ρ_i 出现的次数等于其维数 n_i. $\mathscr{R}_i$ 的维数是 n_i^2, 因此整个环 $\mathscr{R}$ 的维数是:

$$h=\sum n_i^2. \tag{16.7}$$

一个直接推论是伯恩赛德(Burnside)定理： 每个 n 维不可约表示恰好具有 n^2 个线性无关的矩阵.

上面所证明的几个定理，包括伯恩赛德定理在内，不仅对有限群的群代数成立，而且普遍地，对于具有单位元 e 的完全可约代数 $\mathscr{R}$ 都成立，$\mathscr{R}$ 是最小左理想的直和. 证明完全相同. 特别是下列定理成立：

单个全矩阵环 $\mathscr{M}$ 只有一个不可约表示，它由矩阵本身给出.

应用：**狄拉克矩阵** 我们来求满足下列方程的 4 个矩阵 Γ_1, Γ_2, Γ_3, Γ_4

$$\Gamma_\alpha^2=1,\ \Gamma_\alpha\Gamma_\beta=-\Gamma_\beta\Gamma_\alpha \quad (i\neq k). \tag{16.8}$$

利用这些方程，矩阵的所有乘积皆可用下列 16 个乘积表示：

$$1,\ \Gamma_\alpha,\ \Gamma_\alpha\Gamma_\beta,\ \Gamma_\alpha\Gamma_\beta\Gamma_\delta,\ \Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4 \quad (\alpha<\beta<\delta). \tag{16.9}$$

如果矩阵还是未知的，我们可以构成一个具有如下 16 个基元的代数：

$$1,\ \gamma_\alpha,\ \gamma_{\alpha\beta},\ \gamma_{\alpha\beta}\delta,\ \gamma_{1234} \quad (\alpha<\beta<\delta). \tag{16.10}$$

基元之间的乘法规则和 (16.9) 中的 16 个积按 (16.8) 相乘所得出的乘法规则相同. 此代数是唯一确定的. 满足(16.8)的一组 4 个 Γ_i 矩阵产生代数的一个表示，反之亦然. 因此我们的问题是：要求出一确定代数的所有矩阵表示.

狄拉克①指出：

存在一个由 4 行矩阵组成的表示，其中 16 个基元(16.10)用 16 个线性无关的矩阵表示. 因此，该代数与全矩阵代数 $\mathscr{M}_4$ 同构. 所以，利用前述定理，每个不可约表示都和狄拉克表示等价. 将狄拉克表示重复若干次便可求得每个可约表示.

① P. A. M. Dirac: The quantum theory of the electron. Proc. Roy. Soc. London A **117**, p. 610.

结束了题外话，我们回到有限群 $\mathscr{G}$ 的表示．我们想要求出 $\mathscr{G}$ 具有多少不等价的表示．为了解决此问题，要确定群代数 $\mathscr{R}$ 的“中心”，即与代数中所有元素皆可对易的那些元素 $\sum s\beta_s$ 的集合．为此，只要它们与所有的群元素可对易，即对所有的 t 有：

$$t\cdot\sum s\beta_s=\sum s\beta_s\cdot t$$

或

$$\sum tst^{-1}\beta_s=\sum s\beta_s.$$

这又表示，任何群元素 s 的所有共轭元素 tst^{-1} 在和 $\sum s\beta_s$ 中具有相同的系数 β_s．令 u 为 s 的所有不同共轭元素之和，则中心的任何元素必取下面的形式：

$$\sum_u u\beta_u.$$

因此 $\mathscr{R}$ 的中心是一矢量空间，其维数等于不同的共轭群元素类的数目．

另一方面，中心也可由公式(16.3)确定．令

$$t=t_1+\cdots+t_q$$

是 $\mathscr{R}$ 中任意元素 t 按(16.3)的分解．如 t 属于 $\mathscr{R}$ 的中心，则每个 t_i 必属于全矩阵环 $\mathscr{R}_i$ 的中心，反之亦然．根据舒尔引理(§15)，任何全矩阵环 $\mathscr{R}_i$ 的中心仅由单位矩阵 e_i 的倍数 $e_i\lambda$ 构成．因此 $\mathscr{R}$ 的中心由所有如下的和构成：

$$e_1\lambda_1+\cdots+e_q\lambda_q.$$

由此得出，中心的维数恰好等于不等价不可约表示 ρ_1，…，ρ_q 的数目 q．因此得出结论：

不可约表示的数目等于 $\mathscr{G}$ 中共轭群元素类的数目．

【例】 1．对称群 $\mathscr{S}_3$．元素的个数为6．共轭元素类为：

1) e 类，只包含 e．

2) (123)类，由(123)和(132)组成．

3) (12)类，由(12)，(13)和(23)组成.

因此有三个表示：和我们在§12例5中求得的相同. 它们的维数是1，1，2. 实际上有：

$$6=1^2+1^2+2^2.$$

2．对称群$\mathscr{S}_4$. 元素个数为24. 五个类用下列元素表示：

$$e,\ (123),\ (12)(34),\ (12),\ (1234).$$

正规子群$\mathscr{V}_4$由下列元素组成：

$$e,\ (12)(34),\ (13)(24),\ (14)(23).$$

商群$\mathscr{S}_4/\mathscr{V}_4$与$\mathscr{S}_3$同构，因此具有两个1-维表示和一个2-维表示. 这三个表示产生$\mathscr{S}_4$的表示，当然这些表示不是真实表示，因为$\mathscr{V}_4$的所有四个元素都用1表示.

由方程 $$24=1^2+1^2+2^2+n_4^2+n_5^2$$

得出$n_4^2+n_5^2=18$，因此$n_4=n_5=3$. 一个3-维表示可按下述方式得到：在三维矢量空间中取四个矢量e_1，e_2，e_3，e_4，其中前三个是线性无关的，而四个之和为零：

$$e_1+e_2+e_3+e_4=0.$$

四个矢量的置换产生矢量空间的线性变换. 例如，若取e_1，e_2，e_3作为基矢，置换(12)用矩阵

$$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

表示，以此类推. 因此我们得到一个3-维的不可约表示ρ_4.

将表示奇置换的所有矩阵都乘以-1，就从ρ_4得到另一个3-维表示ρ_5.

3．交错群$\mathscr{A}_4$. 阶数为12. 四个类用下列元素表示：

$$e,\ (123),\ (132),\ (12)(34).$$

因此有4个表示. 商群$\mathscr{A}_4/\mathscr{V}_4$是3阶循环群，因此恰好有

三个 1-维表示．公式

$$12=1^2+1^2+1^2+n_4^2$$

蕴涵着 $n_4=3$． 所缺的 3-维表示恰好是我们刚求出的 $\mathscr{S}_3$ 的两个表示 ρ_4 和 ρ_5 中的任何一个，但只作用于偶置换．

§ 17 群的特征标

我们在 § 9 中已看到，线性变换 A 之矩阵 (a_{ik}) 的迹：

$$\mathrm{Tr}(A)=\sum_i a_{ii}$$

是一变换不变量：它与矢量空间 $\mathscr{V}$ 的基矢选择无关． 现在令 $a\to A$ 为群 $\mathscr{G}$ 的一个表示 ρ． 我们可将 A 的迹看作 a 的函数，并称之为 $\mathrm{Tr}(a)$ 或 $\mathrm{Tr}_\rho(a)$：

$$\mathrm{Tr}(a)=\mathrm{Tr}_\rho(a)=\mathrm{Tr}(A).$$

此迹称为表示 ρ 中 a 的迹． 在不可约表示的情况下，迹被称为特征标①，并用 $\chi(a)$ 表示：

$$\chi(a)=\mathrm{Tr}_\rho(a)\quad（对于不可约的\ \rho）.$$

共轭元素 a 和 $b^{-1}ab$ 的迹相同：

$$\mathrm{Tr}(b^{-1}ab)=\mathrm{Tr}(B^{-1}AB)=\mathrm{Tr}(A)=\mathrm{Tr}(a).$$

因此迹和特征标是类函数：对于每个共轭群元素类，它们具有确定值．

如果想要分解一可约表示，计算迹和特征标常常是有用的．为此目的需要考虑特征标的正交性质．

令 $s\to A(s)$ 和 $s\to B(s)$ 为有限群 $\mathscr{G}$ 的两个不可约表示，并令 C 为将第二表示空间 $\mathscr{V}$ 映射到第一表示空间 $\mathscr{U}$ 的任意线性变换的矩阵．我们构造下列矩阵：

$$P=\sum_t A(t)CB(t^{-1}),$$

① 一般称为单纯特征标——译者注．

求和遍及所有的群元素 t. 线性变换 P 与所有的群元素 s 可对易:

$$A(s)P = A(s)\sum_t A(t)CB(t^{-1})$$
$$= \sum_t A(st)CB(t^{-1}s^{-1})B(s) = PB(s).$$

根据舒尔引理(§ 15), 这意味着:

$P=0$, 若表示 $A(t)$ 与$B(t)$不等价,

$P=\lambda I$, 若二表示相等.

将 P 的定义式代入, 得:

$$\sum_i \sum_j \sum_t a_{hi}(t)c_{ij}b_{jk}(t^{-1}) = \begin{cases} 0, \text{ 若 } A(s) \text{ 与 } B(s) \text{ 不等价}, \\ \beta\delta_{hk}, \text{ 若 } A(s)=B(s). \end{cases}$$

或者因 c_{ij} 是完全任意的, 也就得到:

$$\sum_t a_{hi}(t)b_{jk}(t^{-1}) = \begin{cases} 0, \text{ 若 } A(s) \text{ 与 } B(s) \text{ 不等价}, \\ \beta_{ij}\delta_{hk}, \text{ 若 } A(s)=B(s). \end{cases} \quad (17.1)$$

为了在 $A(s)=B(s)$ 的情况下确定 β_{ij}, 我们令 $h=k$, 并对 k 求和:

$$\sum_t \sum_k a_{jk}(t^{-1})a_{ki}(t) = \beta_{ij}\sum_k \delta_{kk}.$$

因为 $A(t^{-1})A(t)$ 为单位矩阵(δ_{ij}), 此方程式可简化为:

$$\sum_t \delta_{ij} = \beta_{ij}\sum_k \delta_{kk},$$

或者, 如 n 为表示的维数, 而 h 为群的阶数, 则:

$$h\delta_{ij} = n\beta_{ij}.$$

解出 β_{ij} 并代入(17.1), 我们得到:

$$\sum_t a_{hi}(t)b_{jk}(t^{-1}) = \begin{cases} 0, \text{ 若 } A \text{ 与 } B \text{ 不等价}, \\ \dfrac{h}{n}\delta_{ij}\delta_{hk}, \text{ 若 } A=B. \end{cases}$$

如表示 $B(s)$ 是幺正的, 有

$$B(t^{-1})=B(t)^{-1}=B(t)^{\dagger}$$

或
$$b_{jk}(t^{-1})=b_{kj}^{*}(t).$$

因此

$$\sum_{t} a_{hi}(t)\, b_{kj}^{*}(t)=\begin{cases}0, \text{ 若 } A \text{ 和 } B \text{ 不等价}, \\ \dfrac{h}{n}\, \delta_{ij}\delta_{hk}, \text{ 若 } A=B.\end{cases} \tag{17.2}$$

(17.2)式表示矩阵元的正交性质. 令 $h=i$ 和 $k=j$ 并对 h 和 k 求和，就得到特征标的正交性：

$$\sum_{t} \chi^{(1)}(t)\chi^{(2)}(t)^{*}=0 \text{ 或 } h, \tag{17.3}$$

即对于不等价表示的特征标为 0，对于等价表示的特征标为 h. 如果，$\chi^{(1)}$，…，$\chi^{(r)}$ 为不等价不可约表示的完备集 ρ_1，…，ρ_r 的特征标，而任何表示 ρ 包含表示 ρ_i 共 c_i 次. 则表示 ρ 中 t 的迹为：

$$\mathrm{Tr}_{\rho}(t)=\sum_{i} c_i\chi^{(i)}(t).$$

用 $\chi^{(k)}(t)^{*}$ 乘此式，并应用(17.3)，得：

$$\sum_{t} \chi^{(k)}(t)^{*}\mathrm{Tr}(t)=c_k h. \tag{17.4}$$

利用此式，可由迹 $\mathrm{Tr}(t)$ 和特征标 $\chi^{(k)}(t)$ 算出数 c_k. 由此得出结论：只要所有群元素的迹 $\mathrm{Tr}(t)$ 已知. 则表示 ρ 被唯一地确定到等价表示.

应用 令 ρ 和 σ 为任意二表示.
我们要分解乘积表示 $\rho\sigma$. 乘积矩阵 $A\times B$ 的元素为：

$$c_{ik,jl}=a_{ij}b_{kl},$$

其迹为：

$$\sum_{i,k} c_{ik,ik}=\sum_{i,k} a_{ii}b_{kk}=\left(\sum_{i} a_{ii}\right)\left(\sum_{k} b_{kk}\right)=\mathrm{Tr}(A)\cdot\mathrm{Tr}(B). \tag{17.5}$$

因此，乘积表示 $\rho\sigma$ 的迹函数为表示 ρ 和 σ 的迹函数之积.

【例】 令 ι (恒等), α (反对称) 和 ρ(2–维表示)为 $\mathscr{S}_3$ 的三个不可约表示. 由(17.5)和(17.4)我们求得:

$$\iota\times\iota=\iota,\quad \alpha\times\alpha=\iota,\ \rho\times\rho=\iota+\alpha+\rho,$$

$$\iota\times\alpha=\alpha,\ \alpha\times\rho=\rho,$$

$$\iota\times\rho=\rho.$$

第 三 章

平移、旋转和洛伦兹变换

首先，阐述“李群”的一般概念，指出李群由“无穷小变换”生成，所有群的表示都能由无穷小“李代数”的表示得到．然后，把一般理论应用于时间的平移，三维旋转以及洛伦兹群．

§18 李群及其无穷小变换

A．*李群*

李群是一个群，同时又是一个 n 维流形，意即在任一群元素 T_0 的邻域中群元素 $T(s)$ 由 n 个实参数 $s_1, \cdots, s_n$ 确定．

【例】 三维实旋转群 $\mathscr{O}_3$．每个旋转具有一旋转轴 a 及一旋转角 φ．通过选择一单位矢量 $\boldsymbol{a}$ 即可决定轴的指向．而利用螺旋法则可将一旋转方向规定为正的．这样矢量 $\varphi\boldsymbol{a}$ 便唯一地决定了旋转，因为若用 $-\boldsymbol{a}$ 代 $\boldsymbol{a}$，用 $-\varphi$ 代 φ，则旋转仍相同，所以每个旋转 $T(s)$ 由矢量 $\varphi\boldsymbol{a}$ 的坐标 s_1, s_2, s_3 唯一确定．由此可见 $\mathscr{O}_3$ 是三维李群．

一般说来，令 U 是李群 $\mathscr{G}$ 的单位元 I 之邻域，并令 $T(s)$ 为 U 中相应于参数值 $s_1, \cdots, s_n$ 的群元素．若 $T(s)$ 与 $T(t)$ 充分接近单位元，则 $T(s)T(t)$ 及 $T(s)^{-1}$ 仍在 U 中．因此我们能写下：

$$T(s)T(t)=T(u),$$
$$T(s)^{-1}=T(v).$$

我们假定，确定乘积 $T(s)T(t)$ 的参数 u 是 s 和 t 的连续函数，而 v 是 s 的连续函数：

$$u=f(s, t); \quad v=g(s).$$

根据格利森(Gleason)，蒙哥马利(Montgomery)和泽宾(Zippin)①的定理，总能适当选取参数使得 f 和 g 是解析函数，即幂级数. 对于一维李群，甚至可以写出如下的合成法则:

$$u=s+t; \quad v=-s.$$

因此以后我们将假定 f 和 g 为解析函数，而在一维情况下，将假定:

$$T(s)T(t)=T(s+t),$$
$$T(s)^{-1}=T(-s).$$

B. 一维李群和半群

沿 t 轴的平移群与实数的加法群同构. 我们怎样才能求出由矢量空间 $\mathscr{V}$ 到其自身内的线性变换所组成的该群之所有表示? 更精确些说: 我们怎样才能求得 $\mathscr{V}$ 到其自身内的线性变换 $T(s)$，使之是满足下列条件的 s 的连续函数:

$$T(s)T(t)=T(s+t), \tag{18.1}$$

$$T(0)=I? \tag{18.2}$$

若 $\mathscr{V}$ 是有限维的，且假定矩阵函数 $T(s)$ 具有连续导数，则求解是容易的. 将(18.1)对 s 微分，并令 $s=0$，则得:

$$AT(t)=\frac{d}{dt}T(t), \tag{18.3}$$

此处 A 为 $T(s)$ 在 $s=0$ 处的导数. 此微分方程对初始条件 $T(0)=I$ 的解为

$$T(t)=e^{tA}=1+tA+\frac{1}{2!}(tA)^2+\cdots,$$

---

① A. M. Gleason: Groups Without small subgroups. Annals of Math. **56**, p. 193. D. Montgomery and L. Zippin: Small Subgroups of Finitedimensional Groups. Annals of Math. **56**, p. 213(1952).

此幂级数对所有 t 皆收敛. 线性变换 A 称为生成一维李群的无穷小变换. 如 A 为具有对角元 $a_1, a_2\cdots$ 的对角矩阵, 则矩阵 e^{tA} 的对角元为 $\exp(ta_1)$, $\exp(ta_2)$, $\cdots$

如将变换 $T(t)$ 作用于一固定矢量 x_0, 则点

$$x(t)=T(t)x_0$$

描出一轨迹. 由(18.3)得:

$$\frac{d}{dt}x(t)=Ax(t),$$

即轨迹上任意点 x 的速度恰好是 Ax. 因此无穷小变换 A 的几何图象恰好是稳定流的速度场. 在某一段时间 t 内追随此流, 则得到变换 $T(t)$.

嘉当(Elie Cartan)和冯·诺意曼(John von Neumann)指出, 函数 $T(t)$ 的可微性假设是不必要的, 它是(18.1)式和连续性假设的结果. 简单的证明见 Van der Waerden①. 因此我们有下述定理:

由有限维矢量空间 $\mathscr{V}$ 的线性变换构成的一维平移群的每个连续表示都由一个无穷小线性变换 A 生成, 并由下式给出:

$$T(t)=e^{tA}. \tag{18.4}$$

斯通(M. H. Stone)②将此定理推广到希尔伯特空间, 而希尔(E. Hille)和吉田③将它推广到更一般的矢量空间. 斯通证明了:

① B. L. Van der Waerden: Stetigkeitssätze für halbeinfache Liesche Gruppen. Math. Zeitschrift **36**, p. 781, footnote 2(1933).

② M. H. Stone: On one-parameter unitary groups in Hilbert space Ann. of Math. **33**, p. 643(1932).

③ 见 K. Yosida: Functional Analysis, Chapter IX(2nd ed.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1968.

假定希尔伯特空间 $\mathscr{V}$ 的幺正变换 $T(t)$ 是实变量 t 的连续函数，并满足下列条件：

$$T(s)T(t)=T(s+t),$$

$$T(0)=I.$$

则存在一个由下式定义的自轭线性算符 A：

$$Ax=i\lim_{s\to 0}\frac{U(s)-I}{s}x, \tag{18.5}$$

使得

$$U(t)=\exp(-itA). \tag{18.6}$$

希尔和吉田相互独立地证明了一个更一般的定理．他们考虑将一局部凸的矢量空间 $\mathscr{V}$ 变到自身内的有界线性变换 $T(t)$ 的半群，其中 $T(t)$ 为对 $t\geqslant 0$ 有定义的连续函数 t，并满足条件(18.1)和(18.2)．在这些条件下，他们首先证明了存在一无穷小算符 A，它是按照(18.5)定义在空间 $\mathscr{V}$ 的一个处处稠密的子集上的．如复变量 u 的实部足够大，则算符 $uI-A$ 具有一有界的逆：

$$R(u)=(u\cdot I-A)^{-1}, \tag{18.7}$$

它是在下列意义下 $T(s)$ 的拉普拉斯变换：

$$R(u)x=\int_0^\infty e^{-us}T(s)xds. \tag{18.8}$$

大家熟知，连续函数 $f(t)$ 由其拉普拉斯变换 $F(u)$ 唯一确定．利用熟知的反演公式①就能计算 $f(t)$：

$$f(t)=\lim_{M\to\infty}\frac{1}{2\pi i}\int_{s-iM}^{s+iM}e^{ut}F(u)du. \tag{18.9}$$

如 $f(t)$ 有界，此公式对每个正 s 都成立．如 $f(t)$ 的值是希尔伯特空间中的矢量，这个结果仍然成立，其证明与实或复值函数 $f(t)$ 的经典情况相同．因此可利用反演公式对 $T(t)$

① 此极限是希尔伯特空间拓扑中的强极限．

x 解(18.8)：

$$T(t)x=\lim_{M\to\infty}\frac{1}{2\pi i}\int_{\varepsilon-iM}^{\varepsilon+iM}e^{ut}R(u)xdu. \qquad (18.10)$$

希尔和吉田给出了 $T(t)x$ 的另一表示式．如 $T(t)$ 幺正，因而 A 自轭，则吉田的公式简化为斯通的公式(18.6)．

C．因果性和时间平移

考虑一量子力学系统，例如一个原子或分子或量子场，它在某一段时间 T 内与世界的其余部分隔绝．假定系统在 $0-\varepsilon$ 到 $0+\varepsilon$ 的一段短时间内的状态由希尔伯特空间中的一元素 Φ_0 给出．因果律要求：系统在任何较晚时刻 t，更确切地说在 $t-\varepsilon$ 到 $t+\varepsilon$ 时间内的状态按照一定规律唯一地由 Φ_0 决定．看来假定此规律用一线性变换 $U(t)$ 来表达是合理的：

$$\Phi(t)=U(t)\Phi_0.$$

最后，我们可以假定变换 $U(t)$ 是幺正的．在现有的所有理论中，此假设总是可以满足的．

这个假设的一个直接结论是：

$$U(s+t)=U(s)U(t),$$

$$U(0)=I.$$

假定态矢量 $\Phi(t)$ 在一段很小的时间内变化不很大，即 $U(t)\Phi_0$ 是 t 的连续函数，看来也是合理的．因此，我们假定幺正变换 $U(t)$ 构成非负时间平移半群的一个连续表示．

我们可以将斯通，希尔和吉田的定理应用于此表示，并得出结论：存在一自轭线性算符，以前用 A 表示，现在我们用 $\hbar^{-1}H$ 表示，使下式成立：

$$U(t)=\exp(-i\hbar^{-1}Ht) \qquad (18.11)$$

算符 $-i\hbar^{-1}H$ 定义为 $s=0$ 时 $U(s)$ 的导数．现在我们如将方程

$$U(s+t)\Phi_0=U(s)U(t)\Phi_0,$$

对 s 取微商，并令 $s=0$，则得：

$$\frac{d}{dt}\Phi(t)=-i\hbar^{-1}H\Phi(t). \qquad (18.12)$$

更准确些说，若 Φ_0 是使 $H\Phi_0$ 有意义的任一态矢量，则 H 也可以作用于 $\Phi(t)$，且微分方程(18.12)成立．方程的形式恰和薛定谔方程相同，因此我们可以称 H 为哈密顿算符或能量算符，并有下述定理：

如因果律成立，则根据前述假设，存在一自轭哈密顿算符 H，使得(18.11)和(18.12)成立．

希尔和吉田定理不仅具有理论意义，而且也给我们提供了一种利用拉普拉斯变换实际解薛定谔方程(18.12)的方法．为了说明这一点，我们把希尔和吉田的方程(18.7)和(18.8)改写为：

$$R(u)\Phi_0=\int_0^\infty e^{-ut}\Phi(t)dt \qquad (18.13)$$

和

$$R(u)\Phi_0=(uI+i\hbar^{-1}H)^{-1}\Phi_0. \qquad (18.14)$$

第一式表示 $R(u)\Phi_0$ 正是函数 $\Phi(t)$ 的拉普拉斯变换．第二式表示此拉普拉斯变换可由下式算出：

$$(uI+i\hbar^{-1}H)R(u)\Phi_0=\Phi_0. \qquad (18.15)$$

公式(18.14)和(18.15)蕴涵着不管 Φ_0 在希尔伯特空间中如何选取，$R(u)\Phi_0$ 总属于算符 H 的定义域，但薛定谔方程(18.12)则仅在 Φ_0 属于 H 的定义域时才有意义．因此总可以利用其拉普拉斯变换 $R(u)\Phi_0$ 来计算 $\Phi(t)$，而不管 Φ_0 如何．为了计算 $\Phi(t)$ 可再次利用反演公式：

$$\Phi(t)=\lim_{M\to\infty}\frac{1}{2\pi i}\int_{\varepsilon-iM}^{\varepsilon+iM}e^{+ut}R(u)\Phi_0du. \qquad (18.16)$$

英格尔夫逊(K. Ingólfsson)和另一些人给出了反演公式

在量子场论中的有趣应用①.

D. 李群的李代数②

以下我们将只考虑有限维矢量空间中的线性变换. 首先, 让我们回忆以下几点: 对每个这类线性变换 A, 级数

$$e^{tA}=1+(tA)+\frac{1}{2!}(tA)^2+\cdots$$

收敛, 变换 e^{tA} 构成一维李群, 从而每个一维李群可由一无穷小变换 A 得出.

更一般地说, 如果一个 n 维李群 $\mathscr{G}$ 由线性变换 T 组成, 则在 I 的邻域中参数 $s_1, \cdots, s_n$ 可这样选择, 使得变换 $T(s)$ 是 $s_1, \cdots, s_n$ 的幂级数:

$$T(s)=I+s_1I_1+\cdots+s_nI_n+\cdots. \qquad (18.17)$$

将(18.17)对 $s_1, \cdots, s_n$ 微分, 并令 $s=0$, 则得 n 个无穷小变换 $I_1, \cdots, I_n$. 于是在 I 的一个邻域 U 中的所有群元素可写成如下形式:

$$T=\exp(t_1I_1)\exp(t_2I_2)\cdots\exp(t_nI_n), \qquad (18.18)$$

$t_1, \cdots, t_n$是一组新的参数.

沿任意矢量 u 的方向, 微分(18.17)所得到的线性变换

$$J=u_1I_1+\cdots+u_nI_n, \qquad (18.19)$$

称为群 $\mathscr{G}$ 的无穷小变换. I 的邻域中的每个群元素都可写成:

$$T=\exp(u_1I_1+\cdots+u_nI_n)=\exp(J),$$

因而属于 $\mathscr{G}$ 的一个无穷小变换 J 所生成的一维子群. u 称

---

① K. Ingólfsson: Zur Formulierung der mathematischen Theorie der natürlichen Linienbreite. Helvetica Physica Acta **40**, p. 237(1967).

② 本小节所引用的各定理的证明, 一律请参考 H. Freudenthal 和 H. de Vries 的书: «Linear Lie Groups», London: Academic Press, 1969.

为正则参数.

(18.19)定义的各无穷小变换构成一个代数，属于群 $\mathscr{G}$ 的李代数. 在此代数中定义有三种运算:

1. 加法.
2. 与实数的乘法.
3. 运算 $[A, B]=AB-BA$.

将

$$e^{sA}e^{tB}e^{-sA}e^{-tB}$$

展开成幂级数并只保留带 st 的项，便得到对易子 $[A, B]$. 由此得出: 括号 $[A, B]$ 总属于李代数. 特别是有

$$[I_i, I_j]=\sum c_{ij}^k I_k,$$

c_{ij}^k 称为李代数的结构常数. 它们决定 I 的邻域 U 中群的结构. 具有同样的结构常数的两个李群是局部同构的，但就整体而言未必同构.

【例】 三维旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的无穷小变换 A_1, A_2, A_3 正是绕 x, y 和 z 轴的无穷小旋转. 它们的矩阵为

$$I_1=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}, \quad I_2=\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 0\\ -1 & 0 & 0\end{pmatrix},$$

$$I_3=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}.$$

对易关系为

$$\left.\begin{aligned}I_1I_2-I_2I_1&=I_3,\\ I_2I_3-I_3I_2&=I_1,\\ I_3I_1-I_1I_3&=I_2.\end{aligned}\right\} \qquad (18.20)$$

以后我们将看到，$\mathscr{O}_3$ 群与行列式为1的2维幺正变换群 SU(2)局部同构.

E. 李群的表示

和第二章一样，我们将用字母 a, b, …代表群 $\mathscr{G}$ 的元素，而以相应的大写字母 A, B, … 代表其矩阵. 我们只考虑连续表示，即假定表示矩阵 B 为定义在单位元 e 的一个邻域 U 中的群元素 b 的连续函数. 在此邻域 U 中，元素 b 可表示为乘积(18.18)：

$$b(t)=\exp(t_1I_1)\cdots\exp(t_nI_n). \qquad (18.21)$$

任一连续表示 $b\to B$ 给出一个由元素

$$b_1(t_1)=\exp(t_1I_1) \qquad (18.22)$$

所构成的一维子群的连续表示.

我们已经知道，任何这种表示都由一无穷小变换 A_1 生成，而且元素(18.22)用下列矩阵表示：

$$B_1(t_1)=\exp(t_1A_1).$$

对于 $b_2(t_2)=\exp(t_2I_2)$ 此结论也成立，以此类推. 因此乘积(18.21)用下式表示：

$$B(t)=\exp(t_1A_1)\cdots\exp(t_nA_n). \qquad (18.23)$$

这表明矩阵 $B(t)$ 为 t_1, …, t_n 的解析函数，且此表示完全被其无穷小变换 A_1, …, A_n 所决定.

群元素

$$\exp(sI_1)\exp(tI_2)\exp(-sI_1)\exp(-tI_2)$$

必须用矩阵

$$\exp(sA_1)\exp(tA_2)\exp(-sA_1)\exp(-tA_2)$$

表示. 展开成幂级数并比较 st 项的系数，即看出 $[I_1, I_2]$ 对应 $[A_1, A_2]$，任一对易子 $[I_i, I_j]$ 也有类似关系. 因此我们看出 I_i 满足的等式

$$[I_i, I_j]=\sum c_{ij}^k I_k$$

必对 A_i 也成立：

$$[A_i,\ A_j]=\sum c_{ij}^k A_k. \qquad (18.24)$$

因此，求 $\mathscr{G}$ 的所有连续表示的问题，可简化为一简单得多的代数问题：求一组满足等式(18.24)的矩阵 $A_1, \cdots, A_n$.

此代数问题的任一解都导致 $\mathscr{G}$ 的一个局部表示，即 $\mathscr{G}$ 中 e 的邻域内的一个表示，在此邻域中，乘积 bc 用乘积 BC 表示. 如将表示推广到整个群，则可能得到一多值表示.

§ 19 幺正群 SU(2) 和旋转群 $\mathscr{O}_3$

我们引入下列符号：

SL(2)(SL=特殊线性)指所有行列式为1的二复变数的线性变换的群.

SU(2)(SU=特殊幺正)指所有行列式为1的二复变数的幺正变换的群.

$\mathscr{O}_3$($\mathscr{O}$=正交)指三维矢量空间中的旋转群.

考虑两个未定元 u_1, u_2 的具有复系数 c_1, c_2 的线性型 $c_1u_1+c_2u_2$ 所构成的复矢量空间. 特殊线性变换群 SL(2) 的变换将此矢量空间的基矢 u_1, u_2 变成

$$u_1'=u_1\alpha+u_2\gamma,$$
$$u_2'=u_1\beta+u_2\delta.$$

矢量 $c_1u_1+c_2u_2$ 的系数 c_1, c_2 相应变换为：

$$c_1'=\alpha c_1+\beta c_2,$$
$$c_2'=\gamma c_1+\delta c_2.$$

这些变换的矩阵为：

$$A=\begin{pmatrix}\alpha & \beta\\ \gamma & \delta\end{pmatrix}, \quad \alpha\delta-\beta\gamma=1.$$

通过直接验证可知，A 的逆矩阵为：

$$A^{-1}=\begin{pmatrix}\delta & -\beta\\ -\gamma & \alpha\end{pmatrix}.$$

幺正变换 A 是保持恒正厄米型不变的变换，它们构成特殊幺正群 SU(2).

我们总可以假定此厄米型为单位型:

$$c_1^*c_1+c_2^*c_2.$$

在此情况下, A 是幺正的条件[见(9.8)]为

$$A^{-1}=A^{\dagger},$$

或

$$\begin{pmatrix}\delta & -\beta\\ -\gamma & \alpha\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\alpha^* & \gamma^*\\ \beta^* & \delta^*\end{pmatrix}.$$

此式包含 $\alpha^*=\delta$, $\beta^*=-\gamma$, 所以 SU(2) 由所有满足 $\alpha\alpha^*+\beta\beta^*=1$ 的矩阵

$$\begin{pmatrix}\alpha & \beta\\ -\beta^* & \alpha^*\end{pmatrix}\tag{19.1}$$

构成.

由(19.1)可看出，在幺正变换下，对(c_1, c_2)的变换方式与对($-c_2^*$, c_1^*)的变换方式相同. 我们立即要用到这个结果.

线性型 $c_1u_1+c_2u_2$ 的矢量空间能嵌入 u_1 和 u_2 的所有复系数的多项式构成的多项式整环 $\mathbb{C}[u_1, u_2]$. 于是，群 SL(2) 和 SU(2) 的表示可按下述方式得到: 考虑所有 k 次型:

$$c_0u_1^k+c_1u_1^{k-1}u_2+\cdots+c_ku_2^k$$

的矢量空间. 此矢量空间的基矢为 $k+1$ 个幂乘积

$$w_r=u_1^ru_2^{k-r}\quad(r=0, 1, \cdots, k).\tag{19.2}$$

变换 A 将这样一个幂乘积变成

$$u_1'^ru_2'^{k-r}=(u_1\alpha+u_2\gamma)^r(u_1\beta+u_2\delta)^{k-r},$$

这是幂乘积(19.2)的一个线性组合. 这样得到的 SL(2) 和

SU(2)的表示用 ρ_J 标记，J 由下式确定：

$$J=\frac{1}{2}k.$$

其中 ρ_0 是一维恒等表示 $A\to 1$，而 $\rho_{\frac{1}{2}}$ 为 A 用 A 自身的表示①．表示 ρ_J 的维数为

$$k+1=2J+1.$$

在§20中，我们将证明表示 ρ_J 是不可约的.

在二次型

$$c_0u_1^2+c_1u_1u_2+c_2u_2^2 \tag{19.3}$$

的空间中的表示 ρ_1，使二次型的判别式

$$c_1^2-4c_0c_2$$

保持不变.

利用下列代换引入新变量代替 c_0, c_1, c_2:

$$\begin{cases} x=-c_0+c_2\\ y=-i(c_0+c_2)\\ z=c_1 \end{cases} \qquad \begin{cases} x+iy=2c_2,\\ x-iy=-2c_0,\\ z=c_1. \end{cases} \tag{19.4}$$

我们求得：

$$x^2+y^2+z^2=(x+iy)(x-iy)+z^2=c_1^2-4c_0c_2.$$

因此表示 ρ_1 中出现的变换使型 $x^2+y^2+z^2$ 保持不变：它们是正交换变．因为其行列式为 $+1$，所以它们是三维空间的旋转.

这些旋转是实的吗？任意二次型之系数 c_0, c_1, c_2 的变换方式和特殊型 $(a_1u_1+a_2u_2)(b_1u_1+b_2u_2)$ 的系数 a_1b_1, $a_1b_2+a_2b_1$, a_2b_2 的变换方式完全相同．在幺正变换(19.1)下，b_1, b_2 的变换方式和 $-a_2^*$, a_1^* 完全相同，因此 c_j 的变换方式类似于

① 往往称为自然表示——译者注.

$$-a_1a_2^*,\ a_1a_1^*-a_2a_2^*,\ a_2a_1^*.$$

因此,(19.4)所定义的 $x,\ y,\ z$ 的变换方式类似于

$$a_1a_2^*+a_2a_1^*,\ i(a_1a_2^*-a_2a_1^*),\ a_1a_1^*-a_2a_2^*.$$

由于这三个数都是实的,且总变换成实数,所以变换系数也必须是实的. 即

在SU(2)群的表示 ρ_1 下,矢量 $(x,\ y,\ z)$ 总是经受实旋转.

容易看出,三维空间的每个实旋转实际上都在表示 ρ_1 中出现. 为了证明这一点,计算一下相应于下列特殊幺正变换的旋转就足够了:

$$B(\beta)=\begin{pmatrix}\cos\beta & -\sin\beta\\ \sin\beta & \cos\beta\end{pmatrix},$$

$$C(\gamma)=\begin{pmatrix}e^{-i\gamma} & 0\\ 0 & e^{+i\gamma}\end{pmatrix}.$$

我们得到

$$B(\beta):\begin{cases}x'=x\cos 2\beta+z\sin 2\beta,\\ y'=y,\\ z'=-x\sin 2\beta+z\cos 2\beta.\end{cases}$$

$$C(\gamma):\begin{cases}x'=x\cos 2\gamma-y\sin 2\gamma,\\ y'=x\sin 2\gamma+y\cos 2\gamma,\\ z'=z.\end{cases}\tag{19.5}$$

因此, $B(\beta)$ 和 $C(\gamma)$ 是绕 y 轴和 z 轴的旋转角为 2β 和 2γ 的旋转. 现在,每一旋转都可以作为这种特殊旋转的乘积而得到. 实际上,欧拉角为 $\theta,\ \varphi,\ \psi$ 的旋转 R 正是绕 z 轴, y 轴和 z 轴分别旋转 φ 角, θ 角和 ψ 角的旋转 $Z_\varphi,\ Y_\theta$ 和 Z_ψ 的乘积. 因此,要得到表示 ρ_1 中的旋转 R,我们只需构成矩阵

$$A=C\left(\frac{1}{2}\varphi\right)B\left(\frac{1}{2}\theta\right)C\left(\frac{1}{2}\psi\right)$$

$$=\begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{+\frac{1}{2}i\varphi} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\theta & -\sin\frac{1}{2}\theta \\ \sin\frac{1}{2}\theta & \cos\frac{1}{2}\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i\psi} & 0 \\ 0 & e^{+\frac{1}{2}i\psi} \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i(\varphi+\psi)}\cos\frac{1}{2}\theta & -e^{-\frac{1}{2}i(\varphi-\psi)}\sin\frac{1}{2}\theta \\ e^{+\frac{1}{2}i(\varphi-\psi)}\sin\frac{1}{2}\theta & e^{+\frac{1}{2}i(\varphi+\psi)}\cos\frac{1}{2}\theta \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta^* & \alpha^* \end{pmatrix}. \tag{19.6}$$

为了研究表示 ρ_1 是否"真实表示"，根据 § 10 的同态定理，只须求出 SU (2) 中的哪些变换产生表示 ρ_1 中的恒等变换。

这些变换必须保持乘积 u_1^2，u_1u_2 和 u_2^2 不变，显然只有两个变换满足要求：

$$I=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 和 \quad -I=\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

于是由同态定理得到：SU (2) 中的矩阵偶 $(A,\ -A)$ 和 $\mathscr{O}_3$ 中的旋转 R 之间存在一一对应关系：

$$R\rightleftarrows(A,\ -A),$$

且此对应为一同构．若限于单位元的邻域，则 $R\rightleftarrows A$ 是一一对应关系．这些事实可表述为：SU (2) 是 $\mathscr{O}_3$ 的一个双值表示，且 $\mathscr{O}_3$ 与 SU (2) 局部同构．

表示 ρ_J 被定义为 SU (2) 的表示，而 SU (2) 是 $\mathscr{O}_3$ 的双值表示，因此 ρ_J 可看作为 $\mathscr{O}_3$ 的至多是双值的表示．更精确些说：每个旋转 R 对应 SU (2) 中的一对 $(A,\ -A)$，而这一对又在 SU (2) 的表示 ρ_J 中对应一对：

$$(\rho_J A,\ \rho_J(-A)).$$

如 J 是整数，$k=2J$ 是偶数，则二矩阵 $\rho_J A$ 和 $\rho_J(-A)$ 一致；但如 k 是奇数，二者就不一致．因此，如 $2J$ 为偶数，则 ρ_J 为 $\mathcal{O}_3$ 的单值表示；如 $2J$ 为奇数，则为 $\mathcal{O}_3$ 的双值表示．

现在，我们来证明：

SU(2) 的表示 ρ_J 具有一不变的厄米型，即

$$\sum_{r=0}^{k} r!(k-r)!c_r^* c_r. \tag{19.7}$$

【证】 系数 c_r 的变换方式恰似特殊型 $(a_1u_1+a_2u_2)^k$ 的展开系数，即恰似：

$$d_r=\binom{k}{r}a_1^{k-r}a_2^r.$$

同样，c_r^* 的变换方式恰似：

$$d_r^*=\binom{k}{r}a_1^{*k-r}a_2^{*r}.$$

因为 $a_1^*a_1+a_2^*a_2$ 保持不变，下式

$$k!(a_1^*a_1+a_2^*a_2)^k=k!\sum_{r=0}^{k}\binom{k}{r}(a_1^*)^{k-r}a_1^{k-r}(a_2^*)^r a_2^r$$
$$=\sum r!(k-r)!d_r^*d_r$$

也保持不变，所以 (19.7) 也保持不变．

因此 SU(2) 的表示 ρ_J 是幺正的．矢量

$$\frac{u_1^{k-r}u_2^r}{\sqrt{r!(k-r)!}} \tag{19.8}$$

对型 (19.7) 而言，构成一正交归一系．

我们在前面已经看到，绕 z 轴旋转 γ 角的旋转 $R=Z_\gamma$ 对应于矩阵：

$$C\left(\frac{1}{2}\gamma\right)=\begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i\gamma} & 0 \\ 0 & e^{+\frac{1}{2}i\gamma} \end{pmatrix}.$$

变换 $C\left(\frac{1}{2}\gamma\right)$将基矢 u_1 乘以 $e^{-\frac{1}{2}i\gamma}$ 而将 u_2 乘以 $e^{+\frac{1}{2}i\gamma}$. 在表示 ρ_J 中, 此变换用一对角矩阵表示: 基矢

$$u_1^{k-r}u_2^r$$

要被乘以

$$e^{-\frac{1}{2}i\gamma(k-r)+\frac{1}{2}i\gamma r}=e^{(-J+r)i\gamma}.$$

因为 r 从 0 到 $k=2J$, 所以这些对角元是

$$e^{-Ji\gamma},\ e^{(-J+1)i\gamma},\ \cdots,\ e^{+Ji\gamma}.$$

根据(19.5), 绕 y 轴转 π 角的旋转 Y_π 对应于矩阵:

$$B\left(\frac{\pi}{2}\right)=\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

它将 u_1 变换为 u_2, 而将 u_2 变换为 $-u_1$. 在表示 ρ_J 中, 我们得到一个变换, 它将

$$u_1^{k-r}u_2^r$$

变换成

$$(-1)^r u_1^r u_2^{k-r}.$$

§20 旋转群 $\mathcal{O}_3$ 的表示

如前所见, 三维旋转群的无穷小变换满足方程(18.18). 在任何表示中, 对应于 I_1, I_2, I_3 的无穷小变换 A_1, A_2, A_3 必须满足同样的方程

$$\begin{cases} A_1A_2-A_2A_1=A_3, \\ A_2A_3-A_3A_2=A_1, \\ A_3A_1-A_1A_3=A_2. \end{cases} \tag{20.1}$$

同样的关系对多值表示也成立.

和 §8 类似, 我们引入下列算符:

$$L_x = iA_1,\ L_y = iA_2,\ L_z = iA_3,$$

并令

$$L_x + iL_y = L_p,$$

$$L_x - iL_y = L_q.$$

则关系式(20.1)可写成

$$\begin{cases} L_z L_p - L_p L_z = L_p, \\ L_z L_q - L_q L_z = -L_q, \\ L_p L_q - L_q L_p = 2L_z. \end{cases} \tag{20.2}$$

假定在一(有限维)矢量空间 $\mathscr{V}$ 中给定旋转群的一个任意表示. 它诱导出由绕 z 轴的旋转$(0, 0, \gamma)$构成的一个阿贝尔子群的表示. 此表示可按 § 12 例 2 分解, 得出一组基矢 v_M, 它们在旋转 $Z_\gamma = (0, 0, \gamma)$作用下被乘以 $e^{-iM\gamma}$. 如表示是单值的, M 必须是整数; 但如表示仅在单位元的邻域内为单值, 则不要求 M 为整数. 我们有

$$L_z v_M = iI_z v_M = i\left(\frac{\partial}{\partial\gamma} Z_\gamma v_M\right)_{\gamma=0} = i\left(\frac{\partial}{\partial\gamma} e^{-iM\gamma} v_M\right)_{\gamma=0}$$

$$= M v_M,$$

因此 v_M 为算符 L_z 的本征值为 M 的本征矢.

引理 如矢量 v 对应于 L_z 的本征值 M, 则 $L_p v$ 对应于 L_z 的本征值$(M+1)$, 而 $L_q v$ 对应于本征值$(M-1)$.

【证】 由 $L_z v = Mv$ 得出:

$$L_z L_p v = (L_p L_z + L_p) v = L_p M v + L_p v$$

$$= (M+1) L_p v,$$

相应地有

$$L_z L_q v = (M-1) L_q v.$$

因而引理得证.

现在我们在空间 $\mathscr{V}$ 中找一个对应于所出现的 L_z 的最大本征值 J 的矢量 v_J(或者, 若出现虚本征值, 则 v_J 对应于一个具有最大实部的本征值). 这样 $L_p v_J$ 相应于本征值 $J+1$.

但因 J 有最大的实部，故 $L_p v_J$ 必为零．进一步有：

$$v_{J-1}=L_q v_J \quad \text{相应于本征值 } J-1,$$

$$v_{J-2}=L_q v_{J-1} \quad \text{相应于本征值 } J-2,$$

等等．此序列继续下去直至遇到零矢量为止．零矢量迟早必会出现，因为在空间 $\mathscr{V}$ 中只能出现有限多个本征矢．容易证明，对于 $M=J,\ J-1,\ J-2,\ \cdots$ 有

$$L_p v_M=c_M v_{M+1};\quad c_M=\text{整数}. \tag{20.3}$$

实际上，此式对于最大值 $M=J$ 是正确的，此时 $c_J=0$，因为 $L_p v_J=0$．现在我们指出，如(20.3)对于 $M=\mu$ 是正确的，则对于 $M=\mu-1$ 也正确．事实上：

$$\begin{aligned}L_p v_{\mu-1}&=L_p L_q v_\mu=(L_q L_p+2L_z)v_\mu=L_q c_\mu v_{\mu+1}+2\mu v_\mu\\&=(c_\mu+2\mu)v_\mu,\end{aligned}$$

这就证明了(20.3)．关于 c_μ 有递推公式：

$$c_{\mu-1}=c_\mu+2\mu;\quad c_J=0,$$

其解为

$$c_M=J(J+1)-M(M+1). \tag{20.4}$$

我们迟早必然会遇到 $v_M=0$，而前一个 v_{M+1} 不为零．这样 c_M 必为零．但这时 $M=-(J+1)$，因为方程：

$$J(J+1)-x(x+1)=0$$

只有两个根：$x=J$ 和 $x=-(J+1)$，而 $M=J$ 不能考虑，因 $v_J\neq 0$．因此在矢量序列 $v_J,\ v_{J-1},\ v_{J-2},\ \cdots$ 中，第一个零矢量是 $v_{-(J+1)}$．序列 $v_J,\ v_{J-1},\ \cdots,\ v_{-J}$ 的项数为 $2J+1$，因此 $2J+1$ 是整数，而 J 是整数或半整数．J 的可能值为：

$$J=0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ 1\frac{1}{2},\ \cdots$$

为了使公式更对称，可使 v_M 带有数字因子，并定义为：

$$L_q v_M=\sqrt{J(J+1)-M(M-1)}\cdot v_{M-1}.$$

于是

$$\begin{cases} L_p v_M = \sqrt{J(J+1)-M(M+1)} \cdot v_{M+1} \\ \qquad = \sqrt{(J-M)(J+M+1)} \cdot v_{M+1}, \\ L_q v_M = \sqrt{J(J+1)-M(M-1)} \cdot v_{M-1} \\ \qquad = \sqrt{(J+M)(J-M+1)} \cdot v_{M-1}, \\ L_z v_M = M v_M. \end{cases} \tag{20.5}$$

矢量空间 $\mathscr{V}$ 的子空间(v_J, v_{J-1}, …, v_{-J})被算符 L_p, L_q, L_z 变换到自身之内，因此也被无穷小旋转 A_x, A_y, A_z 变换到自身之内. 这就意味着此子空间被旋转群表示的所有变换 T 变换到自身之内，即:

矢量 v_J, v_{J-1}, …, v_{-J} 决定一不变子空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$.

此子空间的变换构成旋转群的一个表示，它由式(20.5)完全确定. 在空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 中，算符 L_z 具有简单的本征值 $M=J$, $J-1$, …, $-J$. 还有值得注意的是: 空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 中所有矢量都是下述算符的本征矢:

$$\mathscr{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \frac{1}{2}(L_p L_q + L_q L_p) + L_z^2.$$

实际上，由(20.5)，通过简单的计算可得:

$$\mathscr{L}^2 v_M = J(J+1) v_M. \tag{20.6}$$

空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 是不可约的. 因为如 $\mathscr{V}'$ 是 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 的一个不变子空间，而 v' 是空间 $\mathscr{V}'$ 中 L_z 的一个本征矢，则 v' 必须和 v_J, …, v_{-J} 中的一个重合到只差一因子. 实际上，在 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 中没有 L_z 的其他的本征矢. 根据(20.5)，变换 L_q 和 L_p 能由一个 $v'=v_{M'}$ 产生所有其他的 v_M($M=J$, $J-1$, …, $-J$). 因此所有这些 v_M 属于 $\mathscr{V}'$，从而 $\mathscr{V}'$ 是整个空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$，而这正是要证明的.

式(20.5)所确定的 $2J+1$ 维表示与前一节所构成的表示 ρ_J 等价. 实际上，如果我们将旋转 Z_γ 作用于 ρ_J 的表示空

间的基矢，即作用于矢量：

$$w_r = u_1^{2J-r} u_2^r \quad (r=0,\ 1,\ \cdots,\ 2J),$$

则如前所见，这相当于矢量被乘以

$$e^{i\gamma(r-J)}.$$

因此，无穷小变换 A_3 使这些相同的矢量被乘以 $i(r-J)$：

$$A_z w_r = i(r-J) w_r.$$

所以有：

$$L_z w_r = i A_z w_r = (J-r) w_r.$$

这表示 w_r 是 L_z 的本征矢，本征值为：

$$J-r = J,\ J-1,\ \cdots,\ -J.$$

现在，如果和前面一样，从属于最高本征值 J 的矢量 $v_J = w_0$ 开始，构造矢量 v_M 的序列，我们就会看到矢量 v_J, v_{J-1}, $\cdots$, v_{-J} 所生成的空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 恰好和矢量 w_0, w_1, $\cdots$, w_{2J} 所生成的 ρ_J 的表示空间相同．这就证明了表示的等价．

空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 的基矢 v_M 必须与确定表示 ρ_J 的乘积 $u_1^{J+M}\cdot u_2^{J-M}$ 相同到只差乘上数字因子．如果计算这些因子，则求得：

$$v_M = \frac{u_1^{J+M} u_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}}. \tag{20.7}$$

根据 §19，这些 v_M 构成一正交归一系．

同样可证明，如 J 为整数 l，则(20.5)所确定的表示 ρ_l 和球谐函数 $Y_l^{(m)}$ 所确定的表示相同．实际上，恰好有 $2l+1$ 个球谐函数 $Y_l^{(m)}(m=l,\ l-1,\ \cdots,\ -l)$，而且在 l 阶球谐函数的空间中，算符 L_z 的最大本征值为 $m=l$，因此：

球谐函数 $Y_l^{(m)}$ 按照不可约表示 ρ_l 变换．现在可以看出：当 J 为整数时，表示 ρ_J 是单值的．但如果 J 为整数加 $1/2$，则表示 ρ_J 是非单值的，因为，如将旋转 $(0,0,\gamma)$ 作用于矢量

v_J，此矢量应被乘上 $\exp(-iJ\gamma)$．若 $\gamma=2\pi$，$J=n+\dfrac{1}{2}$，此因子为 -1．因此，恒等旋转 1 在 $\rho_{n+\frac{1}{2}}$ 中用矩阵 1 和 -1 表示．

在 $J=\dfrac{1}{2}$ 的特殊情况下，我们有两个基矢：

$$v_{\frac{1}{2}}=u_1,\quad v_{-\frac{1}{2}}=u_2,$$

而群 $\mathcal{O}_3$ 用幺正群 SU(2) 表示．在此特殊情况下，由公式(20.5)得出：

$$L_p=L_x+iL_y=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix},$$

$$L_q=L_x-iL_y=\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix},$$

$$L_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix},$$

因此

$$L_x=iA_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},$$

$$L_y=iA_y=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},$$

$$L_z=iA_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}.$$

下列矩阵 $s_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$，$s_2=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$，$s_3=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$

称为泡利矩阵，它们是泡利在自旋电子的理论中引入的．

现在很容易证明主定理：

$\mathcal{O}_3$ 的每个不可约表示 ρ 与某个 ρ_J 表示等价．

【证】 在表示的矢量空间 $\mathscr{V}$ 中，总能用前述方法构造一

不变子空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$. 如 $\mathscr{V}$ 是不可约的，则子空间和整个空间 $\mathscr{V}$ 重合.

韦尔(H. Weyl)已证明：SU(2)或 $\mathcal{O}_3$ 的每个表示都是幺正的，因而是完全可约的①. 本节中所阐述的内容提供了一个很简单的方法来求得包含在一给定表示 ρ 中的不可约表示 ρ_J. 方法如下：将算符 L_z 的本征值及其重数列成一表. 这些本征值为整数或整数加 $\frac{1}{2}$. 如 J 为所出现的最大本征值，则在 ρ 中有着一表示 ρ_J，在此 ρ_J 的空间中，每个本征值 J，$J-1$，…，$-J$ 出现一次. 然后从其余的本征值中找出最大的 J'，并分离出一个表示 $\rho_{J'}$，依此类推，直到所有的本征值都用完为止.

§ 21 例子和应用

A. 乘积表示 $\rho_j\times\rho_{j'}$

令表示 ρ_j 的空间为$(U_j,\ \cdots,\ U_{-j})$，$\rho_{j'}$ 的空间为$(V_{j'},\cdots,V_{-j'})$. 则表示 $\rho_j\times\rho_{j'}$ 的空间以所有的乘积 $U_mV_{m'}$ 为基矢. 在绕 z 轴的旋转$(0,\ 0,\ \gamma)$作用下，乘积 $U_mV_{m'}$ 被乘上因子 $e^{-i(m+m')\gamma}$，因而对应于算符 L_z 的本征值 $M=m+m'$. M 的可能值为：

$$
\begin{array}{lllll}
(m=j) & M=j+j',\ j+j'-1,\ j+j'-2, & \cdots\cdots, & j-j', & \\
(m=j-1) & M=\quad j+j'-1,\ j+j'-2, & \cdots\cdots, & j-j'-1, & \\
(m=j-2) & M=\qquad j+j'-2, & \cdots\cdots, & & j-j'-2, \\
\cdots\cdots & & & & \\
(m=-j) & M= \qquad -j+j', & \cdots & \cdots, & -j-j'.
\end{array}
$$

① 韦尔的三篇出色的论文："Theorie der Darstellung kontinuierlicher halb-einfacher Gruppen durch lineare Transformationen in Math. Zeitschrift **23**(1925) and **24**(1926)"，已收集于"Selecta Hermann Weyl". Basel: Birkhäuser **1956**.

我们可以假定 $j \geqq j'$. 于是可以看出，最大值 $M=j+j'$ 出现一次，次最大值 $M=j+j'-1$ 出现两次，以此类推，每个值增加1次，直到 $M=j-j'$，故它出现 $(2j'+1)$ 次. 从 $M=j-j'$ 到 $M=-j+j'$ 的所有各值出现次数相同.

§20 的规则蕴含着：对应于最大本征值的表示 $\rho_{j+j'}$ 在表示 $\rho_j \times \rho_{j'}$ 中包含一次；其表示空间将本征值 $M=j+j', \cdots, -(j+j')$ 各用一次. 除去这些以后，剩下的最大本征值是 $M=j+j'-1$；现在它只出现一次，因此表示 $\rho_{j+j'-1}$ 也只出现一次. 这样继续下去，最后得到表示 $\rho_{j-j'}$，它用完了所余的本征值. 因此：

$$\rho_j \times \rho_{j'} = \rho_{j+j'} + \rho_{j+j'-1} + \cdots + \rho_{|j-j'|}. \tag{21.1}$$

对 $j-j'$ 加绝对值符号使公式对 j 和 j' 对称，因而公式对 $j'>j$ 也成立. 例如：

$$\rho_0 \times \rho_j = \rho_j,$$

$$\rho_1 \times \rho_1 = \rho_2 + \rho_1 + \rho_0,$$

$$\rho_1 \times \rho_{\frac{1}{2}} = \rho_{1\frac{1}{2}} + \rho_{\frac{1}{2}}.$$

B. 克莱勃施-戈登系数

初读时，本小节可略过.

为了显示地约化表示 $\rho_j \times \rho_{j'}$，我们必须实际地表示出乘积 $U_m V_{m'}$ 的空间中按 ρ_J 变换的矢量 W_M，其中 J 是 $j+j'$, $j+j'-1, \cdots, j-j'$ 中的任何一个数. 可以按(20.7)令：

$$U_m = \frac{u_1^{j+m} u_2^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}; \quad V_{m'} = \frac{v_1^{j'+m'} v_2^{j'-m'}}{\sqrt{(j'+m')!(j'-m')!}}.$$

现在对于 $J=j+j'-\lambda(\lambda=0, 1, 2, \cdots, 2j')$ 构造表示式：

$$P = (u_1 v_2 - u_2 v_1)^{\lambda} (u_1 x_1 + u_2 x_2)^{2j-\lambda} (v_1 x_1 + v_2 x_2)^{2j'-\lambda}, \tag{21.2}$$

并要求 P 中

$$X_M^J=\frac{x_1^{J+M}x_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}} \tag{21.3}$$

的系数表示所要求的量 $W_M^J(M=J,\ J-1,\ \cdots,\ -J)$. 为了证明这种要求是合理的，必须证明系数 W_M^J 和乘积

$$U_M=\frac{u_1^{J+M}u_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}}$$

变换方式相同.

证明可由不变量理论的方法给出. 在此理论中，共变和反变的概念起着根本性的作用. 我们将首先阐明这些概念.

考虑多项式整环:

$$\mathfrak{C}[u_1,\ u_2;\ v_1,\ v_2;\ x_1,\ x_2],$$

其中 $\mathfrak{C}$ 是复数域. 在此整环中，线性型 $u_1c_1+u_2c_2$ 构成一 2-维矢量空间. 矩阵为 A 的线性变换把此空间中的矢量按如下方式变换:

$$u_k'=\sum u_i a_{ik}.$$

用矩阵符号，这一公式可写作:

$$(u_1',\ u_2')=(u_1,\ u_2)\cdot A. \tag{21.4}$$

我们假定变量 $v_1,\ v_2$ 与 $u_1,\ u_2$ 共变，即变换方式和 u 一样:

$$(v_1',\ v_2')=(v_1,\ v_2)A. \tag{21.5}$$

同样可以把(21.4)和(21.5)合并成一个单独的矩阵公式:

$$\begin{pmatrix} u_1' & u_2' \\ v_1' & v_2' \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{pmatrix}\cdot A.$$

这蕴含着
$$u_1'v_2'-u_2'v_1'=u_1v_2-u_2v_1,$$

因为总是假定 A 的行列式是 1. 因此: 行列式

$$(u,\ v)=u_1v_2-u_2v_1$$

在特殊线性群 SL(2) 的所有变换下是一个不变量.

我们现在约定变量 x_1 和 x_2 这样变换, 使表示式:

$$u_x = u_1 x_1 + u_2 x_2 \tag{21.6}$$

是不变量:

$$u'_1 x'_1 + u'_2 x'_2 = u_1 x_1 + u_2 x_2. \tag{21.7}$$

如在 § 14 中所见, u_x 的不变性意味着变量 x_1, x_2 的变换矩阵恰好是原来矩阵 A 的逆转置. 以这种方式变换的变量 x_1, x_2 称为反变变量.

很容易把这个概念推广到 n 个变量. 若和 $u_1 x_1 + \cdots + u_n x_n$ 保持不变, 则变量 $x_1, \cdots, x_n$ 与 $u_1, \cdots, u_n$ 反变. 仿照爱因斯坦在广义相对论中的记法, 在"里西(Ricci)分析"中以下指标和上指标区分共变与反变变量, 而和 $\sum u_k x^k$ 是不变量.

(21.2)式定义的乘积 P 是不变量的积, 因而是不变量. 若我们把这个乘积写作:

$$P = \sum_M W^J_M X^J_M,$$

其中 X 由(21.3)所定义, 则 W 变换时和 X 反变. 另一方面, 表示式

$$\begin{aligned}(u_1 x_1 + u_2 x_2)^{2J} &= \sum_M \binom{2J}{M} u_1^{J+M} u_2^{J-M} x_1^{J+M} x_2^{J-M} \\ &= \sum_M (2J)! \frac{u_1^{J+M} u_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}} \frac{x_1^{J+M} x_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}} \\ &= (2J)! \sum_M U^J_M X^J_M\end{aligned}$$

也是不变量, 因而 U^J_M 也与 X 反变. 于是得出: W^J_M 与 U^J_M 变换方式相同, 而这正是我们要证明的.

P 的计算如下:

$$(u_1v_2-u_2v_1)^\lambda=\sum_\nu\binom{\lambda}{\nu}(-1)^\nu(u_1v_2)^{\lambda-\nu}(u_2v_1)^\nu,$$

$$(u_1x_1+u_2x_2)^{2j-\lambda}=\sum_\alpha\binom{2j-\lambda}{\alpha}(u_1x_1)^{2j-\lambda-\alpha}(u_2x_2)^\alpha,$$

$$(v_1x_1+v_2x_2)^{2j'-\lambda}=\sum_\beta\binom{2j'-\lambda}{\beta}(v_1x_1)^{2j'-\lambda-\beta}(v_2x_2)^\beta.$$

把此三式相乘得到:

$$P=\lambda!\,(2j-\lambda)!\,(2j'-\lambda)!\sum_m\sum_{m'}c^J_{mm'}U_mV_{m'}X^J_{m+m'},\qquad(21.8)$$

$$c^J_{mm'}=\sum_\nu(-1)^\nu\frac{\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!\,(j'+m')!\,(j'-m')!}}{(j-m-\nu)!(j+m-\lambda+\nu)!(j'+m'-\nu)!}\cdot\frac{\sqrt{(J+M)!\,(J-M)!}}{(j'-m'-\lambda+\nu)!\,\nu!\,(\lambda-\nu)!}\quad[M=m+m'].\qquad(21.9)$$

当分母中的数$(j+m-\nu)$等之一为负时，令(21.9)右侧的分数为零；此外$0!=1$.

(21.8)中X^J_M的系数是:

$$W^J_M=\alpha_J\sum_{m+m'=M}c^J_{mm'}U_mV_{m'}.\qquad(21.10)$$

由于对每一固定的J, W^J_M可以乘上一任意的公共因子,故(21.10)中的因子α_J可以任意选择,譬如说,可以选得使W^J_M在乘积$U_mV_{m'}$生成的酉矢量空间中构成一正交归一系. 现在令$b^J_{mm'}=\alpha_Jc^J_{mm'}$, 我们看到, 对每一固定的$M$, 使$m+m'=M$的$b^J_{mm'}$构成一幺正矩阵$B_M$,其中$J$是列指标而$m$和$m'$是行指标. 根据(7.5), 逆矩阵$B^{-1}_M$简单地就是$B_M$的转置复共轭矩阵. 这就是说,对$U_mV_{m'}$方程(21.2)可解出:

$$U_mV_{m'}=\sum_J\alpha_Jc^J_{mm'}W^J_{m+m'}.\qquad(21.11)$$

$j=\frac{1}{2}$		
J	$m'=\frac{1}{2}$	$m'=-\frac{1}{2}$
$j+\frac{1}{2}$	$\sqrt{j+m+1}$	$\sqrt{j-m+1}$
$j-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{j-m}$	$+\sqrt{j+m}$

$j'=1$			
J	$m'=1$	$m'=0$	$m'=-1$
$j+1$	$\sqrt{\frac{(j+m+2)(j+m+1)}{2}}$	$\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}$	$\sqrt{\frac{(j-m+2)(j-m+1)}{2}}$
j	$-\sqrt{2(j+m+1)(j-m)}$	$+2m$	$+\sqrt{2(j+m)(j-m+1)}$
$j-1$	$\sqrt{\frac{(j-m)(j-m-1)}{2}}$	$-\sqrt{(j+m)(j-m)}$	$\sqrt{\frac{(j+m)(j+m-1)}{2}}$

(21.12)

(21.11)的展开等价于二元不变量理论①中的所谓克莱勃施-戈登系数．在 $J=j+j'$ 的特殊情况下，方程(21.9)可简化为：

$$c^J_{mm'}=\sqrt{\frac{(J+M)!(J-M)!}{(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!}},$$

同样，在 $J=j-j'$ 的特殊情况下，它变作：

$$c^J_{mm'}=(-1)^{j'+m'}\sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!}},$$

最简单情况下的 $c^J_{mm'}$ 值收集在附表中．

C．(21.1)式的应用

设中心对称场中 f 个电子的系统之状态由函数 $\psi(q_1, q_2, \cdots, q_f)$ 给出．一个能级的本征函数之线性空间在旋转作用下线性地变换成其自身；因此该空间可分解为按照表示 ρ_J 变换的子空间．在此情况下，通常用符号 L 代替 J．由于表示的单值性，只考虑 L 的整数值．

所有电子绕 z 轴的无穷小旋转算符为：

$$I_z=-\sum_1^f\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

这表示 $\hbar iI_z=\hbar L_z$ 正是角动量矢量 $\hbar\mathscr{L}$ 的 z 分量算符．对于按照 ρ_L 变换的本征函数的不可约集合，算符 $\mathscr{L}^2$ 具有本征值 $L(L+1)$，而 L_z 具有本征值 $M=L, L-1, \cdots, -L$(见§20)．因此，可在"矢量图"中设想一长度为 $\hbar L$ 的角动量矢量，其 z 分量取值 $\hbar M(M=L, \cdots, -L)$，和单电子问题(§8)的情况完全类似．对于 $L=0, 1, 2, 3, \cdots$ 等情况称为原子的 S-项，P-项，D-项，F-项等等(类似于电子的 s-项，p-项，d-项，f-项等等)，L 称为角量子数．

① 作者所知的最好的教科书是：J.H. Grace 和 A. Young 著"The Algebra of Invariants" Cambridge, 1903.

如果力的势被连续地改变(例如,假定电子的相互排斥被逐渐减弱),则量子数 L 不能改变,因为表示的连续改变意味着 $\mathscr{L}^2$ 的本征值连续地改变. 因此可以这样确定量子数 L 的值: 先忽略电子间的相互作用,或者更好一些,适当选取核场屏蔽代替电子的相互作用(见§6),然后再慢慢地重新引入此相互作用.

以两个电子的情况为例. 每个电子的状态由波函数 $\psi_{nl}^{(m)}$ 给出,根据§6,此波函数按其 l 值对应于由符号 ns, np 或 $nd\cdots$ 表示的某个谱项. 如果电子间的相互作用可忽略,则整个系统的本征函数是乘积 $\psi_{nl}^{(m)}(q_1)\psi_{n'l'}^{(m')}(q_2)$,它们在旋转作用下按 $\rho_l\times\rho_{l'}$ 变换. 约化此表示,产生一系列按 $\rho_L(L=l+l', l+l'-1, \cdots, |l-l'|)$变换的子空间. 现在如果引入相互作用,则属于不同 L 值的原子谱项可以分开. 但是各谱项的 $(2L+1)$ 简并度没有消除,在重新引入相互作用后,表示 ρ_L 仍然不变.

在"矢量图"中,我们必须把长度为 $\hbar l$ 和 $\hbar l'$ 的两个矢量合成为一具有长度为 $\hbar L$ 的矢量,使得 $\hbar L$ 等于 $\hbar(l+l')$ 或 $\hbar$ 的较小的整数倍:根据(21.1)合矢量的最小值为 $\hbar|l-l'|$.

例如,若 l 和 l' 皆为1(两个 p-电子)且无相互作用的电子的能级为 E_1 和 E_2,则系统能量为 E_1+E_2. 由于相互作用,此项可分裂为 $L=0, 1, 2$ 的三项,即 S-项、P-项和 D-项.在所有其他情况下,也按同样方式处理.

如果从两个以上电子开始,我们只须重复应用此公式.例如,在一个 s 电子,一个 p 电子和一个 d 电子的情况下,计算可如下进行:

$$\rho_0\times\rho_1\times\rho_2=(\rho_0\times\rho_1)\times\rho_2=\rho_1\times\rho_2=\rho_3+\rho_2+\rho_1,$$

因此可得到 F 项,D 项和 P 项.

谱项的完整符号由单电子的符号和整体项的符号构成。例如，考虑三电子系统，并假定其中两个电子处于 1s 态，第三个电子处于 2p 态．产生的谱项必为 P 项，因此符号为 $1s^2 2pP$.

根据定义 S 态总是球对称的，在任何旋转下，ψ 函数保持不变．附加上一个 s 电子不改变 L 的可能值，因为 $\rho_L\times\rho_0=\rho_L$. 对 Li, Na, K 等由一个外电子和球对称的原子实构成的原子，在 § 6 中用近似的讨论所推出的一些规则，用类似于上述的考虑可给出严格的证明．原先，我们曾用核场的简单屏蔽代替外电子和原子实的相互作用，并求出外电子角动量的可能值为 $l=0, 1, 2, \cdots$. 现在，我们假定在没有外电子时，原子实是球对称的，则对于整个系统（用屏蔽代替相互作用时），我们求得 $L=l$. 在引入微扰（相互作用减屏蔽）后，不出现分裂，但每个谱项仍是 $(2l+1)$ 度简并的，且本征函数仍按 ρ_l 变换．下节中，我们将看到，选择定则 $l\to l\pm1$ 是严格成立的，此定则证实了将谱项划分为谱系是正确的．

D．反演特征数

简单核的场不仅在空间旋转下保持不变，而且在反射下也不变．所有的反射都能由旋转和一个"对原点的反射"或"反演"

$$x'=-x,\ y'=-y,\ z'=-z,$$

构成，反演与一切旋转可对易．这个反射及其平方（恒等变换）构成一 2 阶阿贝尔群．由于可对易性，此阿贝尔群可与旋转群一起被约化，即，表示的基矢（特别是任一能级的诸本征函数）总可以这样选择：使它们在旋转下按照 ρ_L 变换，同时在反演 s 下乘以因子 $w=\pm1$，此因子 w 称为反演特征数．

特别是，单电子问题中的 l 阶球谐函数的特征数为

$(-1)^l$.

现在，若将中心对称场中角量子数为 $l_1, l_2, \cdots, l_f$ 的 f 个电子合并考虑，先忽略相互作用，我们得到乘积：

$$\psi=\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_f(q_f),$$

其反演特征数显然为

$$w=(-1)^{l_1+l_2+\cdots+l_f}. \tag{21.13}$$

此特征数在引入相互作用后保持不变，虽则本征函数已不再是乘积 $\psi_1\psi_2\cdots\psi_f$. 依照 w 是 $+1$ 或 -1，将这样产生的谱项称为偶的或奇的.

§ 22 选择定则和强度定则

我们从两个群论引理开始.

引理 1 假定在空间 $\mathscr{V}=(u_1, \cdots, u_n)$ 和 $\mathscr{V}'=(v_1, \cdots, v_n)$ 中用下列完全相同的公式给出群 $\mathscr{G}$ 的两个表示 ρ 和 ρ':

$$au_\mu=\sum_\lambda u_\lambda \alpha_{\lambda\mu},$$

$$av_\mu=\sum_\lambda v_\lambda \alpha_{\lambda\mu},$$

差别是 u_μ 构成 $\mathscr{V}$ 的一组线性无关的基，而 v_μ 是线性相关的. 令表示 ρ 是完全可约的:

$$\rho=\rho_1+\cdots+\rho_k. \tag{22.1}$$

则 ρ' 也是完全可约的，而且从(22.1)右侧的和中去掉某些表示就得到 ρ' 的分解式.

【证】 把每个矢量 $u=\sum u_\lambda c_\lambda$ 与矢量 $v=\sum v_\lambda c_\lambda$ 相联系，我们就看到，两个 u 矢量之和对应于两个 v 矢量之和，且 av 对应于 au, 故对应是一算符同态. 根据 § 13 的定理 4, 我们有:

$$\mathscr{V}'\cong\mathscr{V}'_1+\cdots+\mathscr{V}'_{h'},$$

此处 $\mathscr{V}'_i$ 是 $\mathscr{V}$ 的分解式中包含的某些不可约子空间. 这就

证明了引理.

让我们将引理1应用于乘积表示. 从按 ρ_j 和 $\rho_{j'}$ 变换的某些本征函数 $U_j^{(m)}$ 和 $V_{j'}^{(m')}$ 出发，我们想知道乘积 $U_j^{(m)}V_{j'}^{(m')}$ 如何变换. 如果用同样数目的独立变量 u, v 代替 U, V，则乘积 $u_j^{(m)}v_{j'}^{(m')}$ 按照表示 $\rho_j\times\rho_{j'}=\sum_J\rho_J[J=j+j', \cdots, |j-j'|]$ 变换. 如果在这些变换公式中重新应用 U, V 代替 u, v，则公式仍然正确，虽然这些乘积可能变成线性相关. 于是，我们的引理指出：这些表示按照表示 $\sum\rho_J$ 变换，在此表示中出现某些(可以是全部)可能的 J 值：$J=j+j', \cdots, |j-j'|$.

引理2 如果一正交完备系

$$\varphi_1^{(1)}, \cdots\varphi_1^{(h)}; \varphi_2^{(1)}, \cdots, \varphi_2^{(h')}; \cdots \qquad (22.2)$$

是按下述方式确定的：对于每个 λ，函数 $\varphi_\lambda^{(1)}, \varphi_\lambda^{(2)}, \cdots$ 按照一给定变换群 $\mathscr{G}$ 的一个不可约表示 ρ_λ 变换；若将按照同一群的一个完全可约表示 ρ 变换的另一组函数 $\psi^{(1)}, \cdots, \psi^{(n)}$ 按正交系(22.2)展开，则只有其表示 ρ_λ 是表示 ρ 的成分的那些 $\varphi_\lambda^{(\nu)}$ 才能实际上出现在展开式中.

【证】 假定 ψ 是 $\psi^{(1)}$ 到 $\psi^{(n)}$ 的线性组合，又令 ψ 的展开式为：

$$\psi=\sum_1^h a_{1\nu}\varphi_1^\nu+\sum_1^{h'} a_{2\nu}\varphi_2^{(\nu)}+\cdots=\omega_1+\omega_2+\cdots. \qquad (22.3)$$

因为 ψ 唯一地确定所有分量 $a_{\lambda\nu}$，所以 ψ 也唯一地确定 ω_1, ω_2 等等.

映射 $\psi\to\omega_1$ 是从 $\psi^{(1)}, \cdots, \psi^{(n)}$ 所生成的矢量空间 $\mathscr{W}$ 到 $\varphi_1^{(1)}, \cdots, \varphi_1^{(h)}$ 所生成的矢量空间 $\mathscr{V}_1$ 的一个线性变换，因为 $\mathscr{W}$ 中两个矢量之和对应它们的象矢量 ω_1 之和，且 $\alpha\psi$ 对应 $\alpha\omega_1$，此处 α 为任意常数. 还有，可将属于群 $\mathscr{G}$ 的变换 t 作用于(22.3)，因而得：

$$t\psi = t\omega_1 + t\omega_2 + \cdots,$$

式中 $t\omega_1$ 仍是 $\mathscr{V}_1$ 中的元素，等等．因此映射 $\psi \to \omega_1$ 将 $t\psi$ 映成 $t\omega_1$：它是从 $\mathscr{W}$ 到 $\mathscr{V}_1$ 内的一个算符同态．因为 $\mathscr{V}_1$ 是不可约的，所以诸象矢量 ω_1 或组成整个子空间 $\mathscr{V}_1$，或全为零．在前一种情况下，我们得到从 $\mathscr{W}$ 到 $\mathscr{V}_1$ 上的一个算符同态．由 § 13 定理 4，$\mathscr{V}_1$ 必与 $\mathscr{W}$ 分解中的一个不可约成分同构，即表示 ρ_1 是表示 ρ 的一个成分．同样的结论对所有的表示 ρ_λ 都成立：或者 ω_λ 为零，或者 ρ_λ 出现在 ρ 中．

引理 2 的推论 如果用函数 $\psi^{(1)}, \cdots, \psi^{(n)}$ 相继代替 ψ，并相应地给 a_λ 加以上标 $\mu=1, 2, \cdots, n$，只要在表示 ρ 的分解中不出现两个等价的不可约成分，则系数 $a_1^{(\nu)}$（$a_2^{(\mu)}$ 等也一样）被表示 ρ_1 唯一地确定到只差一个因子 λ．

【证】 根据刚才所给的证明，$a_{1\nu}^{(\mu)}$ 是从 $\mathscr{W}$ 到 $\mathscr{V}_1$ 内的同态映射的矩阵元．现在令 $\mathscr{W}$ 分解为其不可约子空间：

$$\mathscr{W} = \mathscr{W}_1 \oplus \mathscr{W}_2 \oplus \cdots \oplus \mathscr{W}_k.$$

可以假定：在 $\mathscr{W}_1$ 中表示 ρ_1 出现而其他子空间 $\mathscr{W}_2$, $\cdots$ 与 $\mathscr{W}_1$ 不同构．于是映射 $\psi \to \omega_1$ 将所有的 $\mathscr{W}_2$, $\cdots$ 映射为零．此外，按照舒尔引理，同态映射 $\mathscr{W}_1 \to \mathscr{V}_1$ 的矩阵是单位矩阵 I 的倍数 λI．这就证明了我们的推论．

选择定则是根据引理 2 来的．在 § 6 和 § 8 中，我们已导出了单电子的选择定则：

$$l \to l \pm 1 \quad \text{（对于中心对称场），}$$

$$m \to m \text{ 或 } m \pm 1 \quad \text{（对于轴对称场）．}$$

由于其推导法，对 m 的规则也适用于多电子的情况．现在我们来研究，当 l 被 L 所代替时，l 的规则发生什么变化．

根据 § 3，跃迁谱线的强度依赖于下列展开式中的系数 a, b, c：

$$\begin{cases} X\psi_L^{(m)} = \sum\limits_{L',m'} \psi_{L'}^{(m')} a_{L'L}^{(m'm)}, \\ Y\psi_L^{(m)} = \sum\limits_{L',m'} \psi_{L'}^{(m')} b_{L'L}^{(m',m)}, \\ Z\psi_L^{(m)} = \sum\limits_{L',m'} \psi_{L'}^{(m')} c_{L'L}^{(m',m)}. \end{cases} \tag{22.4}$$

用 § 21 B 的符号，则左边各量，或更确切地说，它们的线性组合：

$$-(X+iY)\psi_L^{(m)},\ (X-iY)\psi_L^{(m)},\ \sqrt{2}Z\psi_L^{(m)} \tag{22.5}$$

是乘积 $V_1^{(-1)}U_L^{(m)}$, $V_1^{(1)}U_L^{(m)}$, $V_1^{(0)}U_L^{(m)}$，它们按 $\sum\rho_{L'}$ 变换，此处 L' 可取 $L\pm1$ 和 L 中的某些值. 因此在(22.4)的右边只能出现这些 $\rho_{L'}$. 由此得到选择定则：

$$L\to\begin{cases} L-1, \\ L, \qquad (0\to0\text{禁止}) \\ L+1. \end{cases} \tag{22.6}$$

用完全相同但简单得多的方法，可求得关于反演特征数 $w=(-1)^{\Sigma l_\nu}$ 的下列选择定则：

$$w\to-w, \tag{22.7}$$

或拉泡特(Laporte)法则：$\sum l_\nu$ 只能跃变一奇数. 实际上，如在(22.4)中 $\psi_i^{(m)}$ 在反演 s 下乘以因子 w，则在左边必乘以因子 $-w$，因此在右边只出现反演特征数为 $-w$ 的项. 由此法则还得出结论：在一个外电子和球对称原子实构成的系统中，只要外电子作一量子跃迁而原子实中电子的量子数 l_ν 不变，则在(22.6)中还允许的跃迁 $L\to L$ 将被排除. 因此，在此情况下，选择定则 $L\to L\pm1$ 成立，或者同一回事：$l\to l\pm1$.

从引理 2 的推论还得出：(22.4)中的系数 $a_{L'L}^{(m'm)}$ 等对于每一对固定的 L, L' 值被唯一地确定到只差一个与 m 和 m' 无关的因子 $\alpha_{L'L}$. 当谱项的简并被非中心对称微扰消除时，要出现一些谱线(塞曼效应和斯塔克效应). 假定扰动很弱，以致

可用无微扰系统的 ψ-函数来计算谱线的强度，则计算上述系数 $a_{L'L}^{(m'm)}$ 可提供有关这些谱线强度比的知识．当我们注意到：在(21.11)中能给出乘积 $U_m V_{m'}$ 的一个展开式时，计算变得非常容易．在这样的情况下有：$j=L$ 和 $j'=1$，因此 U_m 和 $V_{m'}$ 在旋转下的变换公式恰如 $U_L^{(m)}=\psi_L^{(m)}$ 和 $V_1^{(1)}=-(X+iY)$，$V_1^{(-1)}=X-iY$，$V_1^{(0)}=Z\sqrt{2}$．因此，根据引理 2 的推论，对每个 L'，乘积 $U_L^{(m)}\cdot V_1^{(m')}$ 的展开系数必与表 (21.12) 中的系数一致到只能差一个共同的因子．

为了使符号更为一致，在(22.4)中用符号 j, J, M 代替 L, L', m'，并写成：

$$\begin{cases} -(X+iY)\psi_j^{(m)}=-\sum\psi_J^M(a+ib)_{Jj}^{(Mm)}, \\ (X-iY)\psi_j^{(m)}=\sum\psi_J^M(a+ib)_{Jj}^{(Mm)}, \\ 2Z\psi_j^{(m)}=\sum\psi_J^M\sqrt{2}\,c_{Jj}^{(Mm)}. \end{cases} \tag{22.8}$$

现在，对于每个 J，右边的系数必须和(21.11)的展开系数 $c_{m,M-m}^J$ 成正比，因此得出（见§21B 中的表）

$$\begin{cases} \text{对 } J=j+1: \\ \quad (a+ib)_{J,j}^{(m+1,m)}=-\alpha\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)}, \\ \quad (a-ib)_{J,j}^{(m-1,m)}=\alpha\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)}, \\ \quad c_{J,j}^{(m,m)}=\alpha\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}; \\ \text{对 } J=j: \\ \quad (a+ib)_{J,j}^{(m+1,m)}=\beta\sqrt{(j+m+1)(j-m)}, \\ \quad (a-ib)_{J,j}^{(m-1,m)}=\beta\sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\ \quad c_{J,j}^{(m,m)}=\beta m; \\ \text{对 } J=j-1: \\ \quad (a+ib)_{J,j}^{(m+1,m)}=\gamma\sqrt{(j-m)(j-m-1)}, \\ \quad (a-ib)_{J,j}^{(m-1,m)}=-\gamma\sqrt{(j+m)(j+m-1)}, \\ \quad c_{J,j}^{m,m}=\gamma\sqrt{(j+m)(j-m)}. \end{cases} \tag{22.9}$$

然后，以 L, L' 代替公式中的 j, J. 如果需要，也可以由 $(a+ib)_{Jj}^{Mm}$ 和 $(a-ib)_{Jj}^{Mm}$ 计算 a_{Jj}^{Mm} 和 b_{Jj}^{Mm}. 根据§3，这些数的平方给出的跃迁几率正比于相应的谱线的强度. 在§8中已叙述了发射光的偏振方向.

§23 洛伦兹群的表示

A. SL(2)群和正常洛伦兹群

应用在§19和§20中推导旋转群 $\mathscr{O}_3$ 表示的同一方法，现在来求洛伦兹变换群(洛伦兹群)的表示.

我们由二维复矢量空间中行列式为1的线性变换群SL(2)出发. 因为后面将处理共变与反变矢量，利用里西分析，以 $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}$ 表示基矢，$a_1\overset{1}{u}+a_2\overset{2}{u}$ 表示它们的线性组合. 于是变换公式为：

$$\begin{cases}\overset{1}{u}{}'=\overset{1}{u}\alpha+\overset{2}{u}\gamma,\\ \overset{2}{u}{}'=\overset{1}{u}\beta+\overset{2}{u}\delta,\end{cases}\quad \alpha\delta-\beta\gamma=1. \tag{23.1}$$

考虑第二个矢量空间 $(a_{\dot{1}}\overset{\dot{1}}{u}+a_{\dot{2}}\overset{\dot{2}}{u})$，它与第一个空间一起变换，但每次的变换矩阵为前者的复共轭：

$$\begin{cases}\overset{\dot{1}}{u}{}'=\overset{\dot{1}}{u}\alpha^*+\overset{\dot{2}}{u}\gamma^*,\\ \overset{\dot{2}}{u}{}'=\overset{\dot{1}}{u}\beta^*+\overset{\dot{2}}{u}\delta^*.\end{cases} \tag{23.2}$$

我们约定所有按(23.2)变换的量都加以带点的指标 $\dot{1}$，$\dot{2}$.

若 (a_1, a_2) 和 (b_1, b_2) 是两个按(23.1)变换的矢量，则 $a_1b_2-a_2b_1$ 不变；从而矢量 $(b_2, -b_1)$ 对矢量 (a_1, a_2) 来说是反变的. 因而可以由每个二元矢量 (b_1, b_2) 构造一个反变矢量 (b^1, b^2)：

$$b^1=b_2,\quad b^2=-b_1. \tag{23.3}$$

以同样的方法，对每个矢量 $(b_{1\cdot}, b_{2\cdot})$ 定义反变矢量 $(b^{1\cdot}, b^{2\cdot})=(b_{2\cdot}, -b_{1\cdot})$.

所有双线性型

$$c_{11\cdot}\overset{11\cdot}{uu}+c_{12\cdot}\overset{12\cdot}{uu}+c_{21\cdot}\overset{21\cdot}{uu}+c_{22\cdot}\overset{22\cdot}{uu} \tag{23.4}$$

构成的线性空间经变换(23.1)和(23.2)线性地变换到自身之内．可以通过直接计算验证，行列式

$$c_{11\cdot}c_{22\cdot}-c_{12\cdot}c_{21\cdot}$$

保持不变.

现在我们假定，(23.4)是在§9意义下的厄米型，也就是说，$c_{11\cdot}$ 和 $c_{22\cdot}$ 是实数，而 $c_{12\cdot}$ 与 $c_{21\cdot}$ 是复共轭．这个假定在变换(23.1)和(23.2)下是不变的．这些厄米型构成一个实的四维矢量空间．在此空间中，可以引入实坐标 x, y, z, t:

$$\begin{cases} c_{21\cdot}=x+iy, \\ c_{12\cdot}=x-iy, \\ c_{11\cdot}=z+ct, \\ c_{22\cdot}=z-ct. \end{cases} \tag{23.5}$$

在SL(2)群下，实坐标 x, y, z, t 经受实线性变换，而二次型

$$c_{11\cdot}c_{22\cdot}-c_{12\cdot}c_{21\cdot}=c^2t^2-z^2-x^2-y^2 \tag{23.6}$$

保持不变．因而我们的变换是变量 x, y, z, t 的实洛伦兹变换.

令二次型(23.6)等于零，就得到光锥:

$$c^2t^2-x^2-y^2-z^2=0.$$

此光锥把四维空间分为三部分．在光锥之内，在正侧和负侧(分别对应 $t>0$ 和 $t<0$)，二次型是正的；在光锥之外，它是负

的．正侧的内点代表正厄米型．SL(2)群把正型变为正的，因而变量 x, y, z, t 的变换不改变时间的方向．简单的计算表明，这些变换的行列式为 $+1$．故由SL(2)群诱导出的坐标 x, y, z, t 的变换不改变 (x, y, z) 空间的指向：它们属于正常洛伦兹群①．

在正光锥上的点代表半定厄米型，且可将其写成乘积：

$$(s_1\overset{1}{u}+s_2\overset{2}{u})(s_1^*\overset{1}{u}+s_2^*\overset{2}{u}).$$

其系数为：

$$\begin{cases} x+iy=c_{21\cdot}=s_2s_1^*, \\ x-iy=c_{12\cdot}=s_1s_2^*, \\ z+ct=c_{11\cdot}=s_1s_1^*, \\ z-ct=c_{22\cdot}=s_2s_2^*. \end{cases}$$

这样就得到正光锥的一个参数表示．本来我们也可以由这个参数表示出发，由它推出其余一切．

现在来证明，正常洛伦兹群的每一变换都可以由一个SL(2)中的变换得到．

容易证明，可以得到所有的空间旋转．事实上，如果在(23.1)和(23.2)中选取 $\delta=\alpha^*$，$\gamma=-\beta^*$，则和

$$2ct=c_{11\cdot}+c_{22\cdot} \tag{23.7}$$

保持不变，于是变换(23.1)变成幺正的，而变量 x, y, z 恰好经受§19所给出的变换．

另一方面，在洛伦兹变换中也有如下的变换：

$$\begin{aligned} \overset{1}{u}{}' &= \alpha\overset{1}{u}, \\ \overset{2}{u}{}' &= \alpha^{-1}\overset{2}{u}, \end{aligned} \qquad (\alpha>1)$$

① 原书中为“restricted Lorentz group”，通常即指“proper Lorentz group”——译者注．

$$
\begin{cases}
c'_{11\cdot}=\alpha^2 c_{11\cdot}, \\
c'_{22\cdot}=\alpha^{-2} c_{22\cdot}, \\
c'_{12\cdot}=c_{12\cdot}, \\
c'_{21\cdot}=c_{21\cdot},
\end{cases}
\qquad
\begin{cases}
x'=x, \\
y'=y, \\
z'=\dfrac{1}{2}(\alpha^2+\alpha^{-2})z+\dfrac{1}{2}(\alpha^2-\alpha^{-2})ct, \\
ct'=\dfrac{1}{2}(\alpha^2-\alpha^{-2})z+\dfrac{1}{2}(\alpha^2+\alpha^{-2})ct.
\end{cases}
\tag{23.8}
$$

这个变换把静止点的世界线变为以任意速度

$$
v=c\,\frac{\alpha^4-1}{\alpha^4+1}
$$

沿 z 方向运动的点的世界线. 由狭义相对论知道，这些特殊的洛伦兹变换连同所有的旋转形成正常洛伦兹群. 因此

正常洛伦兹群可以作为 SL(2) 群的表示而得到.

仅有的得出洛伦兹群单位元的变换(23.1)由下式给出：

$$
I=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \quad 和 \quad -I=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}.
$$

故我们得到最后结论:

SL(2) 群是正常洛伦兹群的双值表示.

B. 无穷小变换

现在用无穷小旋转的方法确定正常洛伦兹群的所有可微表示.

正常洛伦兹群的每个表示也是 SL(2) 群的一个表示. 反之，SL(2) 群的每个表示也是正常洛伦兹群的一个(最多是双值的)表示. 因而我们先求 SL(2) 群的表示.

SL(2) 群中变换的矩阵可以写成:

$$
A=\begin{pmatrix}\alpha & \beta\\ \gamma & \delta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1+\alpha_1+i\alpha_2 & \alpha_3+i\alpha_4\\ \alpha_5+i\alpha_6 & \delta\end{pmatrix}, \tag{23.9}
$$

其中 $$\delta=\frac{1+\beta\gamma}{\alpha}=\frac{1+(\alpha_3+i\alpha_4)(\alpha_5+i\alpha_6)}{1+\alpha_1+i\alpha_2}.$$

我们可以采用实变数 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_6$ 作为单位元邻域中的参数. 正如在§20中那样, 定义任一表示的无穷小变换 $I_1, \cdots, I_6$, 如前一样,将会发现存在着如下形式的对易关系:

$$I_\mu I_\nu-I_\nu I_\mu=\sum_\sigma I_\sigma c_{\mu\nu}^\sigma.$$

$c_{\mu\nu}^\sigma$ 是只依赖群的合成方式的实数, 故可由任一真实表示[例如 SL(2) 群自身的矩阵] 确定. 对于这个表示, 由 (23.9) 有:

$$I_1=\left.\frac{\partial A}{\partial \alpha_1}\right|_{\alpha=0}=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix};\quad I_3=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix};\quad I_5=\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix};$$

$$I_2=\left.\frac{\partial A}{\partial \alpha_2}\right|_{\alpha=0}=\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix};\quad I_4=\begin{pmatrix}0&i\\0&0\end{pmatrix};\quad I_6=\begin{pmatrix}0&0\\i&0\end{pmatrix}.$$

于是求得下列具有实系数的对易关系: ①

$$\begin{aligned}
&I_1I_3-I_3I_1=2I_3, && I_1I_4-I_4I_1=2I_4,\\
&I_1I_5-I_5I_1=-2I_5, && I_1I_6-I_6I_1=-2I_6,\\
&I_3I_5-I_5I_3=I_1, && I_3I_6-I_6I_3=I_2,\\
&I_2I_3-I_3I_2=2I_4, && I_2I_4-I_4I_2=-2I_3,\\
&I_2I_5-I_5I_2=-2I_6, && I_2I_6-I_6I_2=2I_5,\\
&I_4I_5-I_5I_4=I_2, && I_4I_6-I_6I_4=-I_1,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_1I_2-I_2I_1=0,\\
I_3I_4-I_4I_3=0,\\
I_5I_6-I_6I_5=0.
\end{aligned}$$

这些关系必定对任一表示也都成立. 可以引入新的算符来加以简化:

① 系数是实数这一事实, 是由 §18 的一般考虑得出的.

$$I_1+iI_2=4A_z;\ I_3+iI_4=2A_p;\ I_5+iI_6=2A_q;$$
$$I_1-iI_2=4B_z;\ I_3-iI_4=2B_p;\ I_5-iI_6=2B_q.$$

重新计算表明，每个 A 与每个 B 可对易：

$$A_hB_k-B_kA_h=0\quad(\text{对 } h,\ k=z,\ p,\ q),$$

此外
$$A_zA_p-A_pA_z=A_p,\qquad B_zB_p-B_pB_z=B_p,$$
$$A_zA_q-A_qA_z=-A_q,\quad B_zB_q-B_qB_z=-B_q,$$
$$A_pA_q-A_qA_p=2A_z,\qquad B_pB_q-B_qB_p=2B_z.$$

这些关于 A 和 B 的对易规则与(20.2)相同．从而所有由(20.2)得到的结果仍然成立．设 v_J 是对应于 A_z 的最大本征值 J 的一个矢量，则可以得到本征函数 $v_M(-J\leqslant M\leqslant J)$ 的完备组，这些 v_M 在算符 A_k 作用下按(20.3)变换(以 A_k 代替其中的 L_k)．属于本征值 J 的 v_J 的全体是一在变换 B_k 下不变的线性空间，这是因为 B_k 与 A_z 可对易．根据同一原理，可以在此空间中找到一组矢量 $v_{JM'}(-J'\leqslant M'\leqslant J')$，在 B_k 作用下它们按(20.5)变换．以算符 A_q 重复地作用于每一个 $v_{JM'}$ 得到完备矢量组 $v_{MM'}(-J\leqslant M\leqslant J)$．用这种方法求得 $(2J+1)(2J'+1)$ 个矢量 $v_{MM'}$，满足：

$$\left\{\begin{aligned}
&A_pv_{MM'}=\sqrt{(J-M)(J+M+1)}\,v_{M+1,M'},\\
&A_qv_{MM'}=\sqrt{(J+M)(J-M+1)}\,v_{M-1,M'},\\
&A_zv_{MM'}=Mv_{MM'},\\
&B_pv_{MM'}=\sqrt{(J'-M')(J'+M'+1)}\,v_{M,M'+1},\\
&B_qv_{MM'}=\sqrt{(J'+M')(J'-M'+1)}\,v_{M,M'-1},\\
&B_zv_{MM'}=M'v_{MM'}.
\end{aligned}\right.\tag{23.10}$$

它们确定 SL(2) 群的一个不可约表示．用§20中为证明不可约性所进行的讨论，很容易得到上述表示的不可约性．如果原来的表示是不可约的，则诸 $v_{MM'}$ 必张成全空间：这蕴含

着每个不可约表示等价于一个由(23.10)所给出的表示 $D_{JJ'}$.

很容易给出一组变量，它们准确地按照 $D_{JJ'}$ 变换，为此只须令:

$$v_{MM'}=\frac{\overset{1}{u}^{J+M}\overset{2}{u}^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}}\cdot\frac{\overset{1\cdot}{u}^{J'+M'}\overset{2\cdot}{u}^{J'-M'}}{\sqrt{(J'+M')!(J'-M')!}}.$$

这些 $v_{MM'}$ 的任一线性组合由下式给出:

$$\sum c_{\lambda\mu\cdots\nu\rho\cdot\sigma\cdot\cdots\tau\cdot}\overset{\lambda}{u}\overset{\mu}{u}\cdots\overset{\nu}{u}\overset{\rho\cdot}{u}\overset{\sigma\cdot}{u}\cdots\overset{\tau\cdot}{u},$$

其中张量 c 对 $2J$ 个指标 $\lambda, \cdots, \nu$ 是对称的，对 $2J'$ 个指标 $\rho\cdot, \cdots, \tau\cdot$ 也是对称的. 这些张量构成 SL(2) 群的不可约表示 $\rho_{JJ'}$ 的矢量空间.

韦尔最早证明了每个表示都是完全可约的.

以上的考虑确定了所有在正常洛伦兹群下以某种方式线性地变换着的“量”. 这些量中最简单的是不变量或标量，其次是二元矢量 (a_1, a_2) 和 $(a_{1\cdot}, a_{2\cdot})$. 按(23.3)，反变矢量 (a^1, a^2) 的变换等价于共变矢量. 再次是张量 $c_{\lambda\mu\cdot}$，根据(23.5)它们等价于世界矢量，其后是三分量的对称张量 $c_{\lambda\mu}$ 和 $c_{\lambda\cdot\mu\cdot}$，等等.

之所以把这些量统称为“旋量”，是由于它们在自旋电子理论中所起的作用. 用带点和不带点指标的旋量写法，是最先在我的一篇论文“旋量分析” (Nachrichten Ges.der Wiss. Göttingen 1929, p. 100)中引入的. 用这种记号可以把世界矢量和旋量间的所有不变关系写成具有明显不变性的形式. 例如，可以看下面的 C 小节和 § 27.

C. 世界矢量与旋量间的关系

由此往后，闵可夫斯基空间中世界矢量的四个分量将表示为:

$$x^0=ct,\quad x^1=x,\quad x^2=y,\quad x^3=z.$$

用爱因斯坦的记法，同一矢量的共变分量是:

$$x_0=-ct,\quad x_1=x,\quad x_2=y,\quad x_3=z.$$

公式(23.5)于是变为:

$$\begin{cases} c_{21\cdot}=x^1+ix^2, \\ c_{12\cdot}=x^1-ix^2, \\ c_{11\cdot}=x^3+x^0, \\ c_{22\cdot}=-x^3+x^0. \end{cases} \tag{23.11}$$

这些公式也可以写成矩阵形式:

$$\begin{aligned} C=\begin{pmatrix} c_{11\cdot} & c_{12\cdot} \\ c_{21} & c_{22\cdot} \end{pmatrix}&=\begin{pmatrix} x^3+x^0 & x^1-ix^2 \\ x^1+ix^2 & -x^3+x^0 \end{pmatrix} \\ &=x^0\cdot\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}+x^1\cdot\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}+x^2\cdot\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ &+x^3\cdot\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{23.12}$$

$$C=x^0s_0+x^1s_1+x^2s_2+x^3s_3.$$

若四个矩阵 s_k 的元素记作 $\sigma_{k,\lambda\nu\cdot}$，还可以把(23.12)写成:

$$c_{\lambda\nu}=\sum x^k\sigma_{k,\lambda\nu\cdot}. \tag{23.13}$$

这样，每个世界矢量 x^k 对应于一个旋量 $c_{\lambda\nu}$，反之亦然. 若世界张量是实的，则旋量定义一厄米型，而矩阵 C 是自轭的，亦即 $c_{11\cdot}$ 和 $c_{22\cdot}$ 是实的，$c_{12\cdot}$ 与 $c_{21\cdot}$ 是复共轭，反之亦然. 关系(23.13)在洛伦兹变换下是不变的. 在§23A中，我们已经看到对每一共变矢量$(b_1,\ b_2)$可以按公式(23.3)定义一个反变矢量$(b^1,\ b^2)$:

$$b^1=b_2,\ b^2=-b_1.$$

这两个公式也可以写成:

$$b^\lambda=\sum\varepsilon^{\lambda\mu}b_\mu, \tag{23.14}$$

其中 $\varepsilon^{12}=1,\ \varepsilon^{21}=-1,\ \varepsilon^{11}=\varepsilon^{22}=0.$

完全一样，对每个带点矢量$(b_{1\cdot},\ b_{2\cdot})$，可以按下式定义一反变矢量$(b^{1},\ b^{2})$：

$$b^{\lambda\cdot}=\sum\varepsilon^{\lambda\cdot\mu\cdot}b_{\mu\cdot}, \tag{23.15}$$

其中 $\varepsilon^{1\cdot2\cdot}=1,\ \varepsilon^{2\cdot1\cdot}=-1,\ \varepsilon^{1\cdot1\cdot}=\varepsilon^{2\cdot2\cdot}=0.$

张量分量 $c_{\lambda\nu\cdot}$ 与乘积 $a_{\lambda}b_{\nu\cdot}$ 的变换方式完全一样，因而我们可以把反变分量定义为：

$$c^{\varkappa\mu\cdot}=\sum\varepsilon^{\varkappa\lambda}\varepsilon^{\mu\cdot\nu\cdot}c_{\lambda\nu\cdot}, \tag{23.16}$$

或者明显地写作：

$$c^{11\cdot}=c_{22\cdot},\ c^{12\cdot}=-c_{21\cdot},\ c^{21\cdot}=-c_{12\cdot},\ c^{22\cdot}=c_{11\cdot}. \tag{23.17}$$

由这些 $c^{\varkappa\mu\cdot}$ 构成的矩阵是：

$$C'=\begin{pmatrix}c^{11\cdot} & c^{12\cdot}\\ c^{21\cdot} & c^{22\cdot}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}c_{22\cdot} & -c_{21\cdot}\\ -c_{12\cdot} & c_{11\cdot}\end{pmatrix}^{*}$$

$$=\begin{pmatrix}-x^3+x^0 & -x^1+ix^2\\ -x^1-ix^2 & x^3+x^0\end{pmatrix}=x^0s_0-x^1s_1-x^2s_2-x^3s_3.$$

如果把四个矩阵：

$$s_0'=s_0,\ s_1'=-s_1,\ s_2'=-s_2,\ s_3'=-s_3$$

的元素称为 $\sigma_k'^{\varkappa\mu\cdot}(k=0,\ 1,\ 2,\ 3)$，则有

$$c^{\varkappa\mu\cdot}=\sum x^h\sigma_h'^{\varkappa\mu\cdot}. \tag{23.18}$$

这个关系在洛伦兹变换下也是不变的.

公式(23.13)和(23.18)表明，每个世界矢量确定一共变的自旋张量$(c_{\lambda\nu\cdot})$和一反变的自旋张量$(c^{\varkappa\mu\cdot})$. 这两个自旋张量间的关系由(23.17)给出.

所有这些正是初等代数，但是到后面我们才需要它.

---

* 原书误为 $\begin{pmatrix}c^{22\cdot} & -c^{21\cdot}\\ -c^{12\cdot} & c^{22\cdot}\end{pmatrix}$——译注.

第 四 章

自 旋 电 子

§24 自旋

在§8我们已经看到，能量算符中包含磁微扰项$\varkappa\mathscr{H}\cdot\mathscr{L}$($\varkappa$=玻尔磁子)的薛定谔波动方程只能解释发生在单项中的"正常"塞曼效应．为了解释反常塞曼效应与多重分裂，看来不可避免地需要假定：除了轨道运动的磁矩外，还有不依赖轨道运动的磁矩．按乌伦贝克(Uhlenbeck)和哥德斯密脱(Goudsmit)的假设，这个磁矩是由所谓自旋，也就是"自旋着的"电子的角动量引起的①．

当把铁磁棒磁化方向反转时，铁磁棒将得到一个角动量．若磁化是因电子的轨道运动所引起的，则所观测到的机械角动量变化与磁矩变化的比值是$\hbar$比$2\varkappa$，而不是$\hbar$比$\varkappa$．若要用电子自旋引起铁磁性来解释这种反常，就必须假定自旋电子的磁矩是具有相同机械角动量的轨道运动磁矩的两倍．

施特恩-盖拉赫(Stern-Gerlach)实验表明自旋电子的角动量是量子化的，也就是说，它在任意方向上的分量只能取分立值．在这个实验中，一束基态($l=0$)银原子在磁场中沿x方向发射．磁场的大小沿z方向变化．这样一个场作用在磁子上的力为：

$$\frac{\partial H_z}{\partial z}M_z,$$

① 关于这个概念的历史见我的论文：Spin and Statistics，载于 Pauli Memorial Volume (Fierz 和 Weisskopf 主编) New York: Interscience Publishers, 1960．

其中 M_z 是 z 方向磁矩的值.射束分裂为二,对应于 $M_z=\pm\varkappa$.如果我们作看来合理的假定，即原子中只有一个电子对磁矩有贡献，而其余电子的自旋相互抵消(这个假定是合理的,因为基态银离子 Ag^+ 不显示出塞曼效应)，那么就可以推断电子的磁矩在任意给定的方向上只能取 $\pm\varkappa$. 由于假定磁矩与机械角动量之比是 $\varkappa:\frac{1}{2}\hbar$，从而机械自旋角动量在任意方向上总是 $\pm\hbar/2$.

自旋量子化使我们能够解释谱项的多重分裂. 在最简单的碱金属的情况下，这时只有一个电子起着主要作用，发生的现象如下：在一级近似下，谱项与 § 6 所计算的中心力场中电子的能量值一致，但除了 S-项($l=0$)仍是单项外，其余全构成双项. 当引入一个磁场时，双项之一分裂为 $2l+2$ 项，而另一分裂为 $2l$ 项，而按没有自旋的理论，应分裂为 $2l+1$ 项. 可以用一个量子数 j 区分双项中的项：对 $2l+2$ 重的项，j 值取 $l+\frac{1}{2}$；对另外一项，j 值取 $l-\frac{1}{2}$，这样使每一谱项都是 $2j+1$ 重的.

为了以一种富有启发性的方式使情况更清楚一些，可以想象长度为 $\hbar l$ 的轨道角动量矢量和长度为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的自旋角动量矢量组成一长度为 $\hbar j\left(j=l\pm\frac{1}{2}\right)$的合矢量. 总角动量 $\hbar j$ 决定重数 $2j+1$，恰似在“没有自旋”的情况下，轨道角动量 $\hbar l$ 决定重数 $2l+1$ 一样. 此外，还可以把谱项 $j=l+\frac{1}{2}$和 $j=l-\frac{1}{2}$ 的分裂看成是由自旋 $\frac{1}{2}\hbar$ 与轨道角动量 $\hbar l$ 的相互作用引起的. 后面我们将给出这个“矢量模型”的证明.

朗德 (Landé) 由实验发现，每一个谱项 $j=l\pm1/2$ 在弱

磁场中分裂为 $2j+1$ 个等距成分，与无微扰项的偏离由下式给出：

$$g\varkappa H_z m\left(g=\frac{j+\frac{1}{2}}{l+\frac{1}{2}};\ m=j,\ j-1,\ \cdots,\ -j\right). \qquad (24.1)$$

在 $l=0$ 的情况下，全部角动量由自旋所贡献，有 $m=\pm\frac{1}{2}$，$g=2$. 值 $m=\pm\frac{1}{2}$ 乘上 $\hbar$ 后，恰好是角动量 z–分量的可能值，而因子 $g=2$ 再次表明对应于角动量 $\hbar m$ 的磁矩为 $2\varkappa m$.

于是得到如下的假设：

1．电子具有自身的机械角动量或自旋，它在任意固定方向上的分量只能取 $\pm\frac{1}{2}\hbar$.

2．在无外磁场时，自旋对能量的影响比电荷、质量对能量的影响小.

3．磁矩 $\varkappa$ 对应于机械角动量 $\frac{1}{2}\hbar$.

§ 25 自旋电子的波函数

A．泡利的函数对 $(\psi_1,\ \psi_2)$

让我们以波动力学的语言重新叙述这些假设．自旋的存在意味着电子不仅仅是一个只有三个坐标 x, y, z 的质点，而且至少要加上一个由自旋引起的自由度．我们把它选作自旋角动量的 z–分量，以 $\frac{1}{2}\hbar$ 的倍数为单位．由 § 24 的假设 1 可知这个 z–分量的变量 σ_z 只可取值 $+1$ 和 -1. 遵循泡利原理①，采用波函数：

① W. Pauli: Zur Quantenmechanik des Magnetischen Elektrons. Zeitschr. für Physik **43**, p. 601 (1927).

$$\psi(x, y, z, \sigma_z) = \psi(q, \sigma_z),$$

其中空间坐标 q 遍及全空间，而 σ_z 只取值 $+1$ 和 -1. 这个函数等价于函数对:

$$\psi_1 = \psi(q, 1); \psi_2 = \psi(q, -1),$$

或者，象我们通常说的那样，它是一个有两个分量 ψ_1, ψ_2 的波函数，每个分量只是空间坐标 q 的函数.

在波动力学的统计解释中，对空间某一体积的积分 $\int \psi_1^* \psi_1 dq$ 正比于在该体积 V 内发现自旋平行于 z–轴正方向的电子的几率. 同样，$\int \psi_2^* \psi_2 dq$ 正比于在 V 内发现自旋方向相反的电子的几率. 和式:

$$\int (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2) dV$$

给出了电子在体积 V 内的总几率.

B. 函数对 (ψ_1, ψ_2) 的变换

我们现在问: 当电子的状态经受任意一个空间旋转 R，或者完全是一回事，如果状态不变而坐标系经受旋转 R^{-1} 时，分量 ψ_1, ψ_2 如何变换?

最早是泡利提出了一个幺正变换:

$$\begin{cases} \psi_1' = t_{11}\psi_1 + t_{12}\psi_2, \\ \psi_2' = t_{21}\psi_1 + t_{22}\psi_2, \end{cases} \tag{25.1}$$

矩阵元 t_{11}, t_{12}, t_{21}, t_{22} 是旋转 R^{-1} 的所谓凯莱–克莱因(Cayley–Klein)参数的复共轭 α^*, β^*, γ^*, δ^*，其定义见 A. Sommerfeld 和 F. Klein的书«Theorie des Kreisels»§§ 2–4. 由这些系数 $t_{\alpha\beta}$ 构成的矩阵 T，恰好是旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的表示 $\rho_{\frac{1}{2}}$ 中代表旋转 R 的矩阵.

1927 年，冯·诺意曼和威格纳(E. Wigner)证明了公式

(25.1)是正交群表示理论的必然推论．在本章开头引用的《纪念泡利文集》一书中，我指出过，可以比冯·诺意曼与维格纳作更少的假设而证明更多的结果，这里我们将遵循《纪念泡利文集》中的推理．

从一个确定的正交坐标系出发，考虑一个电子，并象泡利那样，假定电子的状态由一对空间坐标的函数(ψ_1, ψ_2)所确定．当电子的状态经受任意一个空间旋转R时，新状态由函数对(ψ_1', ψ_2')表示．在点P处的无穷小体积内发现电子的几率是：

$$\{\psi_1^*\psi_1(P)+\psi_2^*\psi_2(P)\}dV.$$

若P经旋转R后变为P'．在dV'内发现变换后的电子的几率必须等于在dV内发现原来电子的几率，又由于体积dV'等于dV，于是必有：

$$\psi_1'^*\psi_1'(P')+\psi_2'^*\psi_2'(P')=\psi_1^*\psi_1(P)+\psi_2^*\psi_2(P). \quad (25.2)$$

象泡利那样，作如下的假定是合理的：$\psi_1'(P')$和$\psi_2'(P')$是$\psi_1(P)$和$\psi_2(P)$的线性函数，其系数只依赖旋转R：

$$\begin{cases}\psi_1'(P')=t_{11}\psi_1(P)+t_{12}\psi_2(P),\\ \psi_2'(P')=t_{21}\psi_1(P)+t_{22}\psi_2(P).\end{cases} \quad (25.3)$$

用两行一列矩阵Ψ'和Ψ，可以把等式(25.3)写成下列矩阵形式：

$$\Psi'(P')=T\Psi(P), \quad (25.4)$$

其中$T=T(R)$只依赖旋转R．由于(25.2)，矩阵T必为幺正的．

若$\beta=e^{i\alpha}$是一个绝对值为1的复数，则函数Ψ与$\beta\Psi$确定同一状态，因而矩阵可以乘以常数因子$\beta=e^{i\alpha}$．所有矩阵βT的集合(β在复平面内单位圆周上变化)可称作投影幺正变换($T_{投}$)，这些变换构成投影幺正变换群(射影酉群)．

若相继进行两个空间旋转 R 和 S(先 S 后 R)，则得到一个新的旋转 RS. 显然有:

$$T(RS)=\beta T(R)T(S) \quad (\beta=e^{i\alpha}). \tag{25.5}$$

关系式(25.5)可表示为：投影幺正变换 $T_{投}$ 构成 $\mathscr{O}_3$ 群的一个"投影幺正表示".

$\mathscr{O}_3$ 群是单纯群：除了它自身以及只包含1的单位子群外，没有正规子群. 在 Math. Zeitschrift **36**, p. 780, 我证明过，单纯李群的任一幺正表示是连续的. 该证明对投影幺正表示同样成立. 因而 $T_{投}$ 是 R 的连续函数.

用适当的因子 $\beta=e^{i\alpha}$ 乘矩阵 T, 并且可以假定它们的行列式是1. 这样所剩下的唯一任意性是以 $-T$ 代 T. 因而(25.5)可以简化为:

$$T(RS)=\pm T(R)T(S). \tag{25.6}$$

这表示矩阵 T 构成旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的一个双值表示.

对 $R=1$, 可以选择 $T(R)=1$, $T_{投}$ 的连续性现在蕴涵着：当 R 在 $\mathscr{O}_3$ 中1的某个邻域中变化时，矩阵 $T(R)$ 可以乘以因子 $\beta=\pm1$, 使所得到的矩阵 βT 的所有元素与单位矩阵相应元素之差小于 ε. 因而矩阵 βT(现在又可以把它叫做 T) 是在1的邻域 U 中唯一确定的 R 的连续函数. 对于 $R=S=1$, (25.6)中的因子 ±1 是1, 因而由于连续性，对邻域 U 中的所有 R 与 S, 它是1.

冯·诺意曼证明了，这样一个李群的1的邻域的连续表示总是解析的，而且为表示群的无穷小变换的矩阵所确定①. 因而所要求的双值表示 $R\to T(R)$ 由表示 $\mathscr{O}_3$ 群的无穷小旋转的矩阵 I_x, I_y, I_z 唯一地确定.

① 该定理的一个较简单的证明，在刚引用过的作者论文的脚注2中给出(见 Math. Zeitschr. **36**).

在第三章中，我们已经利用对易关系 $I_xI_y-I_yI_x=I_z$ 等，确定了所有可能的矩阵组 I_x, I_y, I_z，得到不可约表示就是 ρ_0, $\rho_{\frac{1}{2}}$, ρ_1…… 而所有幺正表示都是完全可约的.

在我们的情况下，需要一个二维表示. 因此只能取二维平凡表示 $T(R)=1$或者不可约表示 $\rho_{\frac{1}{2}}$. 而使 z-轴反向的旋转一定会把本征函数$(\psi_1, 0)$变成本征函数$(0, \psi_2)$. 因此，平凡表示不可能，唯一可能的是表示 $\rho_{\frac{1}{2}}$.

按照 § 20 的理论，表示的无穷小变换是:

$$\begin{cases} I_x=\dfrac{1}{2i}s_1=\dfrac{1}{2i}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \\ I_y=\dfrac{1}{2i}s_2=\dfrac{1}{2i}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \\ I_z=\dfrac{1}{2i}s_3=\dfrac{1}{2i}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}. \end{cases} \tag{25.7}$$

C. 无穷小旋转

如果我们对函数对(ψ_1, ψ_2)施加一旋转，其结果由(25.3)给出. 也可以分两步达到同一结果: 首先对点 P 施加一旋转，把函数 ψ_μ 变成由下式确定的 φ_μ:

$$\varphi_\mu(P')=\psi_\mu(P),$$

然后再用矩阵 $T(R)$对函数对(φ_1, φ_2)作线性变换:

$$\psi'_\mu(P')=\sum t_{\mu\nu}\varphi_\nu(P'). \tag{25.8}$$

现在施加一无穷小旋转，譬如说绕 x-轴. 这就是说: 绕 x-轴作转动角为 α 的旋转 R_α，对 α 取微商，再令 $\alpha=0$. 如果取(25.8) 右侧对 α 的微商，就必须象通常那样对乘积 $t_{\mu\nu}\varphi_\nu$ 取微商，即先微分第二个因子，再微分第一个因子，最后把两部分结果相加. 也就是说: 必须先对点 P 施加一无穷小旋转，

然后以表示 $\rho_{\frac{1}{2}}$ 中对应于无穷小旋转的线性变换作用于函数对(ψ_1, ψ_2)，而不改变点 P，最后把这两个结果相加.

由 § 20 我们知道，第一步，即以点 P 的无穷小旋转作用于函数对(ψ_1, ψ_2)或 Ψ，所得结果如下：

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha=0}=-\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\Psi.$$

第二步得到的是 $I_x\Psi$，其中 I_x 是由(25.7)确定的二阶矩阵. 因而对 Ψ 作一无穷小旋转的总结果为：

$$K_x\Psi=-\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\Psi+\frac{1}{2i}s_1\Psi.$$

完全一样，有：

$$K_y\Psi=-\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\Psi+\frac{1}{2i}s_2\Psi,$$

$$K_z\Psi=-\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi+\frac{1}{2i}s_3\Psi.$$

D. 角动量

现在我们要从无穷小旋转过渡到角动量. 在没有自旋的量子力学中，角动量沿 x-轴的分量是：

$$\hbar L_x=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right). \tag{25.9}$$

因而，如果以 $i\hbar$ 乘总的无穷小旋转的算符：

$$K_x=-\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)+\frac{1}{2i}s_1, \tag{25.10}$$

则第一项恰好就是轨道角动量算符 $\hbar L_x$. 这样，把乘上同样因子 $i\hbar$ 的第二项当作自旋角动量，看来是合理的.

狄拉克在他 1928 年的著名论文«The Quamtum Theory of the Electron» (Proc. Royal Soc. A**117**, p. 610) 中，令人信服地证明了这种看法是对的. 其证明是基于角动量守恒定

理，狄拉克假定它成立．事实上，对电子角动量的所有测量都是以总角动量守恒的假定为基础的．证明的方法如下：

假定电子在具有关于x–轴的柱对称性的场中运动．此时，哈密顿算符H与绕x–轴旋转的算符R对易：

$$RH = HR.$$

取R对转动角α的微商，并令$\alpha = 0$，得到无穷小旋转的算符K_x，因而

$$K_x H = H K_x.$$

这就是说，关于K_x的守恒定律成立．而K_x是两项之和：

$$K_x = -\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) + \frac{1}{2i}s_1.$$

第一项乘上$\hbar i$，是轨道角动量算符．因而

$$\hbar i \frac{1}{2i} s_1 = \frac{1}{2}\hbar s_1 \tag{25.11}$$

恰好是这样一个算符，即我们必须把轨道角动量算符加上此算符才能得到满足守恒定律的总角动量算符．由此可见：

$$\frac{1}{2}\hbar s_1$$

正是自旋角动量的x–分量．完全一样，$\frac{1}{2}\hbar s_2$和$\frac{1}{2}\hbar s_3$是自旋角动量在y–和z–方向的分量．

态$(\psi_1, 0)$和$(0, \psi_2)$分别是算符s_1的具有本征值$+1$和-1的本征函数．故在这两个态中，自旋角动量应为$+\frac{1}{2}\hbar$和$-\frac{1}{2}\hbar$．

E．碱金属谱项的双重分裂

在下面，用u_1表示对$(1, 0)$，而用u_2表示对$(0, 1)$．这样任意函数对$\Psi = (\psi_1, \psi_2)$就可以写作：

$$\Psi=\psi_1 u_1+\psi_2 u_2, \tag{25.12}$$

其中 ψ_1, ψ_2 是空间坐标 q 的函数.

由(25.12)可以立即推得碱金属谱项的双重分裂. 事实上, 只要忽略自旋轨道相互作用, ψ_1 和 ψ_2 就是同一微分方程的解. 对任一对量子数(n, l), 微分方程有 $2l+1$ 个线性独立的解:

$$\psi_l^{(m)} \quad (m=l,\ l-1,\ \cdots,\ -l).$$

如果我们以 u_1 或 u_2 乘这 $2l+1$ 个解, 就得到 $2(2l+1)$ 个乘积:

$$\psi_l^{(m)} u_1 \quad 与 \quad \psi_l^{m} u_2,$$

它们在旋转下, 按下面的表示变换

$$\rho_l\times\rho_{\frac{1}{2}}=\begin{cases}\rho_{l+\frac{1}{2}}+\rho_{l-\frac{1}{2}} & (当\ l>0),\\ \rho_{\frac{1}{2}} & (当\ l=0).\end{cases}$$

假定自旋-轨道相互作用的规律在旋转下是不变的, 我们可以得出结论: 谱项 $\rho_{l+\frac{1}{2}}$、$\rho_{l-\frac{1}{2}}$ 可以分裂, 而进一步的分裂是不可能的. 这样, 对 $l>0$, 将得到双项, 而对 $l=0$, 将得到单项. 标志表示 ϱ_j 的量子数:

$$j=l+\frac{1}{2} \quad 或 \quad j=l-\frac{1}{2}$$

称为电子的内量子数. 在此两种情况下, 都正好有 $2j+1$ 个本征函数具有同一能量. 当有一磁场破坏了旋转对称性时, 简并消除, 对每种情况, 都分成 $2j+1$ 个项.

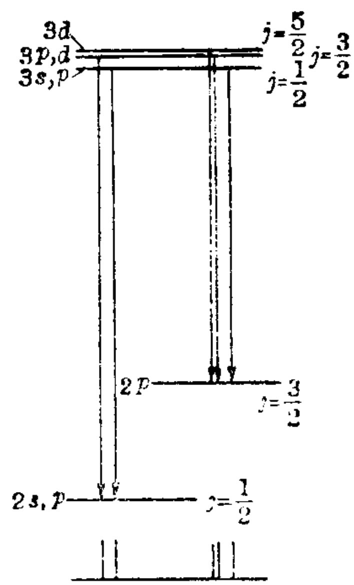


图 6 谱线 H_α 的精细结构

F. 反演 s

现在我们来研究在反演 s

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z$$

之下，自旋函数 u_1 和 u_2 的行为.

在此，我们可以再一次假定 u_1, u_2 在 s 下变为 u_1 和 u_2 的线性组合:

$$su_1 = u_1 s_{11} + u_2 s_{21},$$

$$su_2 = u_1 s_{12} + u_2 s_{22}.$$

由于反演 s 与所有的旋转 R 都可对易，可知矩阵 $S=(s_{ij})$ 与不可约表示 $\rho_{\frac{1}{2}}$ 的所有矩阵都可对易. 按舒尔引理，S 必须是单位矩阵的倍数:

$$S = \lambda 1.$$

λ 的值是完全任意的，因为 $\lambda\Psi$ 和 Ψ 代表同一状态. 最简单的选择法是 $\lambda=1$. 这样我们可以认为 u_1, u_2 在反演 s 下不变:

$$su_1 = u_1, \quad su_2 = u_2.$$

§ 26 狄拉克波动方程

自旋波函数变换性质的推导与任一特殊的波动方程无关. 这个推导带有一种强加的性质，其结果也可以被用于几个电子的情况.

对一个电子，狄拉克①建立了具有下列性质的波动方程:

1) 在洛伦兹变换下是不变的.

2) 能准确地给出氢原子谱项的双重分裂.

① P. A. M. Dirac: The Quantum Theory of the Electron, Proc. Royal Soc. (A) **117**, p. 610 和 **118**, p. 351 (1928).

3）能准确地给出电子磁矩的值.

狄拉克的出发点是，注意到依赖时间的薛定谔波动方程:

$$i\hbar\partial_t\Psi = H\Psi \quad \left(\partial_t = \frac{\partial}{\partial_t}\right)$$

只包含 Ψ 对时间的一阶微商，而这意味着在任意时刻 t 体系的状态完全由 $t=0$ 时刻的初始状态决定. 狄拉克把这表述作: 只要知道初始波函数 Ψ，则任一力学量在任一时刻的值取在某一区间内的几率就知道了.

狄拉克给自己提出了这样一个课题: 建立一个关于 Ψ 的一阶微分方程，它在洛伦兹变换下是不变的，且在没有外场的情况下与戈登(Gordon)的二阶方程等价.

下面我们将使用这些记号:

$$x^0 = ct,\quad x^1 = x,\quad x^2 = y,\quad x^3 = z;$$

$$\partial_0 = \frac{1}{c}\partial_t,\quad \partial_1 = \partial_x,\quad \partial_2 = \partial_y,\quad \partial_3 = \partial_z;$$

$$p_\alpha = -i\hbar\partial_\alpha \quad (\alpha = 0,\ 1,\ 2,\ 3);$$

$$p^0 = -p_0,\quad p^k = p_k \quad (k = 1,\ 2,\ 3);$$

$$p_4 = p^4 = -ip^0 = +ip_0.$$

在无外场情况下，戈登的二阶波动方程可以写成:

$$\{-(p^0)^2 + (p^1)^2 + (p^2)^2 + (p^3)^2 + \mu c^2\}\Psi = 0, \quad (26.1)$$

或者

$$\left\{\sum_1^4 (p^\alpha)^2 + \mu c^2\right\}\Psi = 0. \quad (26.2)$$

狄拉克建议用下面的一阶波动方程代替方程(26.2):

$$\left(i\sum_1^4 \gamma_\alpha p^\alpha + \mu c\right)\Psi = 0, \quad (26.3)$$

其中 γ_α 假定为满足下列条件的矩阵:

$$\gamma_\alpha\gamma_\beta+\gamma_\beta\gamma_\alpha=2\delta_{\alpha\beta}=\begin{cases}2 & (\alpha=\beta),\\ 0 & (\alpha\neq\beta).\end{cases} \tag{26.4}$$

事实上，如果满足了这些条件，式(26.3)就可以写作：

$$\left(\sum\gamma_\alpha p^\alpha\right)\Psi=i\mu c\Psi,$$

由此可以推出：

$$\left(\sum\gamma_\alpha p^\alpha\right)^2\Psi=-\mu^2c^2\Psi.$$

把上式左边乘出，利用(26.4)就可得到：

$$\sum(p^\alpha)^2\Psi=-\mu^2c^2\Psi,$$

此式与式(26.2)等价．因此，在没有外场的情况下，戈登的方程(26.1)是狄拉克方程(26.3)的推论．

狄拉克证明了条件(26.4)可以被四行四列的矩阵满足．狄拉克矩阵由泡利矩阵：

$$s_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad s_2=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\quad s_3=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

按如下方式构成：

$$\gamma_1=\begin{pmatrix}0&s_1\\s_1&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$\gamma_2=\begin{pmatrix}0&s_2\\s_2&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&0&-i\\0&0&i&0\\0&-i&0&0\\i&0&0&0\end{pmatrix},$$

$$\gamma_3=\begin{pmatrix}0&s_3\\s_3&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&-1\\1&0&0&0\\0&-1&0&0\end{pmatrix},$$

$$\gamma_4=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -1\end{pmatrix}.$$

这样，狄拉克得到了一个波动方程(26.3)，其中波函数 Ψ 有排成一列的四个分量：

$$\Psi=\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}.$$

也可以用任意一组由 γ_α 经任意矩阵 τ 变换得到的矩阵 γ'_α 来代替狄拉克矩阵 γ_α：

$$\gamma'_\alpha=\tau\gamma_\alpha\tau^{-1}. \tag{26.5}$$

所得的方程

$$\left(i\sum_1^4\gamma'_\alpha p^\alpha+\mu c\right)\Psi'=0 \tag{26.6}$$

与(26.3)等价，因为若令 $\Psi'=\tau\Psi$ 并以(26.5)代入(26.6)，就得到：

$$(i\sum\tau\gamma_\alpha\tau^{-1}p^\alpha+\mu c)\tau\Psi=0,$$

或者

$$\tau(i\sum\gamma_\alpha p^\alpha+\mu c)\Psi=0,$$

此式与(26.3)等价.

弗吕格(Flügge)对狄拉克方程的处理是基于一组有用的矩阵 γ'_α①，它们可以由狄拉克矩阵组通过选择下面的 τ 得到：

---

① S. Flügge: Practical Quantum Mechanics II, Chapter VI. Springer, 1971.

$$\tau=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & i\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & i & 0\\ 0 & 0 & 0 & i\end{pmatrix}.$$

所得的矩阵是:

$$\gamma'_k=\begin{pmatrix}0 & -i\sigma_k\\ i\sigma_k & 0\end{pmatrix}\quad (k=1,\ 2,\ 3),$$

$$\gamma'_4=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}.$$

以下我们将采用这个标准矩阵组 γ'_α. 弗吕格称为标准表示,并在他的第六章一直采用了这个矩阵组.

如果引入一个具有电势 A^0 和磁矢势(A^1, A^2, A^3)的电磁场,就必须把算符 p^0, p^k, p^4 改为:

$$D^0=p^0+\frac{e}{c}A^0,$$

$$D^k=p^k+\frac{e}{c}A^k\quad (k=1,\ 2,\ 3),$$

$$D^4=-iD^0.$$

这样,我们得到在洛伦兹变换下不变的方程:

$$\left(i\sum_1^4\gamma'_\alpha D^\alpha+\mu c\right)\Psi=0. \tag{26.7}$$

往后,象前面引用过的弗吕格的书那样,将以 γ_α 表示标准矩阵 γ'_α.

把狄拉克矩阵推广到 n 维的一种方法系由布劳尔和韦尔①提出的,我将在此介绍一下这个理论的轮廓.

考虑 n 个变量中的任一非奇异的二次型:

① R. Brauer 和 H. Weyl: "Spinors in n dimensions", American J. of Math. **57**, p. 245.

$$Q=\sum g_{\alpha\beta}x^{\alpha}x^{\beta}, \tag{26.8}$$

其中复系数 $g_{\alpha\beta}=g_{\beta\alpha}$. “非奇异”是指: $g_{\alpha\beta}$ 的行列式不为零. 型 Q 的“克利福德(Clifford)代数”是由单位元 1 和 n 个元

$$u_1,\ u_2,\ \cdots,\ u_n$$

所生成的复数域上的代数, $u_1, u_2, \cdots, u_n$ 满足条件

$$u_{\alpha}u_{\beta}+u_{\beta}u_{\alpha}=2g_{\alpha\beta}\cdot 1. \tag{26.9}$$

此代数有一包含 2^n 个元的基:

$$1,\ u_{\alpha},\ u_{\alpha}u_{\beta},\ u_{\alpha}u_{\beta}u_{\gamma},\ \cdots\quad (\alpha<\beta<\gamma\cdots).$$

下述定理成立:

1. 当 n 是偶数时, 克利福德代数同构于一个全矩阵代数; 当 n 是奇数时, 同构于两个全矩阵代数的直和.

2. 当 n 是偶数时, 克利福德代数的全部自同构是内自同构, 即它们由下式给出:

$$u'_{\alpha}=\tau u_{\alpha}\tau^{-1}. \tag{26.10}$$

在复数域上, 每一非奇异的二次型 Q 都能通过坐标的线性变换化成系数为 $\delta_{\alpha\beta}$ 的特殊形式:

$$Q=\sum x^{\alpha}x^{\alpha}.$$

使 Q 保持不变的线性变换是正交变换. 若对克利福德代数的元 u_{α} 施加以正交变换 T, 将会得到满足同样条件(26.9)的一组新的 u'_{α}, 因而是代数的一个同构. 当 n 是偶数时, 可以利用定理 2 并得到结论: 按公式(26.10)变换 u_{α}, 可以得到正交变换 T. 这样, 任一正交变换 T 对应着克利福德代数的元 τ, 也就是说(因为克利福德代数是一个全矩阵代数), 对应着一个 $2^m(n=2m)$ 阶的矩阵 τ. 当 n 是奇数时, 利用“第二克利福德代数”可以得到相似的结果, 而“第二 C-代数”是由偶数因子的积:

$$1,\ u_{\alpha}u_{\beta},\ u_{\alpha}u_{\beta}u_{\gamma}u_{\delta},\ \cdots$$

所生成的子代数; 对 $n=2m+1$, 它是 2^m 阶的全矩阵代数.

进一步细节请看前面引用的布劳尔和韦尔的论文或薛瓦莱(C. Chevalley)的书: “Algebraic Theory of Spinors”.

§27 二分量旋量

A．狄拉克方程的重写

在§23，我们已经确定狭义洛伦兹群的所有可微表示．即已经确定在洛伦兹群下线性变换的量的所有类型．我们已经看到，所有这些量可以写成具有带点和不带点指标的"旋量"或"自旋张量"：

$$c_{\lambda\mu\cdots\nu,\rho^{\cdot}\sigma^{\cdot}\cdots\tau^{\cdot}}, \tag{27.1}$$

它对带点的指标和不带点的指标都是对称的．每一不带点的指标可取值1和2，而每一带点的指标可取值$1^{\cdot}$和$2^{\cdot}$．张量分量(27.1)的变换方式恰如乘积：

$$a_{\lambda}a_{\mu}\cdots a_{\nu}b_{\rho^{\cdot}}b_{\sigma^{\cdot}}\cdots b_{\tau^{\cdot}},$$

其中对$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$在SL(2)群下象矢量一样变换，而对$\begin{pmatrix} b_{1^{\cdot}} \\ b_{2^{\cdot}} \end{pmatrix}$按复共轭线性变换而变换．

现在，狄拉克四分量旋量是在洛伦兹群下线性变换的量．因而一定能够找到四分量旋量的二分量旋量表达式，并用旋量分析的符号重写狄拉克方程．这些可以按下述方式完成．

仿照弗吕格，可以把四分量旋量Ψ写作：

$$\Psi=\begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix},\quad 而\ \psi_a=\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},\quad \psi_b=\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

利用标准矩阵组：

$$\gamma_k=\begin{pmatrix} 0 & -is_k \\ is_k & 0 \end{pmatrix},\quad \gamma_4=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

可以把波动方程(26.7)写作：

$$\sum_{1}^{3} s_k D^k \psi_b + (iD^4 + \mu c)\psi_a = 0,$$
$$-\sum_{1}^{3} s_k D^k \psi_a + (-iD^4 + \mu c)\psi_b = 0, \tag{27.2}$$

或引入 $D^0 = iD^4$ 后写作:

$$\begin{cases} \sum_{1}^{3} s_k D^k \psi_b + (D^0 + \mu c)\psi_a = 0, \\ \sum_{1}^{3} s_k D^k \psi_a + (D^0 - \mu c)\psi_b = 0. \end{cases} \tag{27.3}$$

在无外场情况下,算符 D^0 和 D^k 是:

$$D^0 = p^0 = -p_0 = i\hbar\,\partial_0 \quad \left(\partial_0 = \frac{1}{c}\,\partial_t\right),$$

$$D^k = p^k = p_k = -i\hbar\,\partial_k,$$

因而(27.3)可以写成:

$$\begin{cases} -i\hbar \sum_{1}^{3} s_k\,\partial_k \psi_b + (i\hbar\,\partial_0 + \mu c)\psi_a = 0, \\ -i\hbar \sum_{1}^{3} s_k\,\partial_k \psi_a + (i\hbar\,\partial_0 - \mu c)\psi_b = 0. \end{cases} \tag{27.4}$$

容易求出这种方程的平面波形式的解:

$$\psi_a = C_a e^{i(k_1x + k_2y + k_3z - \omega t)},$$
$$\psi_b = C_b e^{i(k_1x + k_2y + k_3z - \omega t)}. \tag{27.5}$$

把(27.5)代入(27.4),可以找到两类解:

1) 具有正能量 $E = \hbar\omega$ 的解,其中 ψ_b 远比 ψ_a 小;

2) 具有负能量的解,其中 ψ_a 远比 ψ_b 小.

第一类解对应于电子,第二类解对应于正电子. 说得更确切一些,必须象狄拉克那样假定,除少数空穴外,所有负能态都被占据,这些空穴表现得如同正电子,但同时只有少数正能态被电子占据.

现在我们引入旋量 $\psi^{\mu\cdot}$ 和 χ_ν,令:

$$\psi_a+\psi_b=\psi^{\cdot}=\begin{pmatrix}\psi^{1\cdot}\\ \psi^{2\cdot}\end{pmatrix},$$

$$\psi_a-\psi_b=\chi=\begin{pmatrix}\chi_1\\ \chi_2\end{pmatrix}.$$

取方程(27.3)的和与差，得到：

$$\begin{cases} i\hbar\left(-\partial_0+\sum_1^3 s_k\partial_k\right)\psi^{\cdot}=\mu c\chi \\ i\hbar\left(-\partial_0-\sum_1^3 s_k\partial_k\right)\chi=\mu c\psi^{\cdot}. \end{cases} \tag{27.6}$$

以 s_0 代表单位矩阵，并令：

$$\partial^0=-\partial_0,\quad \partial^k=\partial_k,$$

可以把(27.6)重写成：

$$\begin{cases} i\hbar(s_0\partial^0+\sum s_k\partial^k)\psi^{\cdot}=\mu c\chi, \\ i\hbar(s_0\partial^0-\sum s_k\partial^k)\chi=\mu c\psi^{\cdot}. \end{cases} \tag{27.7}$$

在§23C中，矩阵 s_0, s_1, s_2, s_3 的元素用 $\sigma_{k\lambda\mu^{\cdot}}$ 表示. 同样，矩阵 s_0, $-s_1$, $-s_2$, $-s_3$ 的元素用 $\sigma_k'^{\mu^{\cdot}\nu}$ 表示. 用这种记号，方程(27.7)可以写成：

$$\begin{cases} i\hbar\sum\sigma_{k\lambda\mu^{\cdot}}\partial^k\psi^{\mu^{\cdot}}=\mu c\chi_\lambda, \\ i\hbar\sum\sigma_k'^{\mu^{\cdot}\nu}\partial^k\chi_\nu=\mu c\psi^{\mu^{\cdot}}. \end{cases} \tag{27.8}$$

(象通常一样，对重复的上下指标求和.)

B. 韦尔方程

当质量 $\mu=0$ 时，(27.8)给出两个独立的波动方程，其中一个是关于 $\psi^{\cdot}$ 的，另一个是关于 χ 的：

$$\sum\sigma_{k\lambda\mu^{\cdot}}\partial^k\psi^{\mu^{\cdot}}=0, \tag{27.9}$$

$$\sum\sigma_k'^{\mu^{\cdot}\nu}\partial^k\chi_\nu=0, \tag{27.10}$$

或者用在(27.6)中使用的较为简单的记号写作：

$$(-\partial_0+\sum s_k\partial_k)\psi^{\cdot}=0, \tag{27.11}$$

$$(-\partial_0-\sum s_k\partial_k)\chi=0. \tag{27.12}$$

这些关于零质量粒子的波动方程是韦尔首先提出的. 它们对空间反演不是不变的. 因为这个原因以及其他一些原因, 泡利不承认韦尔方程. 当只涉及电子时, 这种否认被充分证实, 但 1957 年李政道和杨振宁①提议把韦尔方程之一用于中微子. 吴健雄等人所做的实验表明, 在 β-衰变过程中(在此过程中有中微子发射)宇称不守恒. 李政道和杨振宁提议用方程(27.12), 但费曼(Feynman)和盖尔曼(Gell-Mann)指出方程(27.11)与实验更一致, 或者按他们的说法: "中微子自旋是左旋的".

为了阐明这点含义, 求方程(27.11)的平面波解:

$$\psi^{\cdot}=a^{\cdot}e^{i(kx-\omega t)} \quad [kx=k_1x^1+k_2x^2+k_3x^3], \tag{27.13}$$

其中 $a^{\cdot}$ 是一个二分量的常数旋量. 如果 $\psi^{\cdot}$ 是(27.11)的解, 则 $a^{\cdot}$ 必须满足下列条件:

$$(\omega+\sum s_r k_r)a^{\cdot}=0. \tag{27.14}$$

这个平面波的动量矢量是 $\hbar k$. 为了简化计算, 我们可以假定此矢量的指向为 z 轴正方向. 于是方程(27.14)可以简化为:

$$(\omega+s_3k_3)a^{\cdot}=0. \tag{27.15}$$

矩阵 s_3 的本征值是 $+1$ 和 -1, 故 $\omega+s_3k_3$ 的本征值是:

$$\omega+k_3 \quad 和 \quad \omega-k_3.$$

方程(27.15)蕴涵着 0 是一个本征值. 因为 ω 和 k_3 是正的, $\omega+k_3$ 不能等于零. 故唯一的可能是:

$$\omega-k_3=0, \quad 因而 \quad k_3=\omega.$$

---

① T. D. Lee and C. N. Yang: "Parity Non-Conservation and a Two-component Theory of the Neutrino. Phys. Revue **105**, p. 1671 (1957). 也可参见 R. P. Feynman and M. Gell-Mann: "Theory of Fermi-Interaction, Phys. Rev. **109**, p. 193.

自旋矢量 $a^{\cdot}$ 是 s_3 的属于本征值 -1 的本征矢，即：

$$a^{\cdot}=\begin{pmatrix}a_{1\cdot}\\a_{2\cdot}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}.$$

这就是说：当平面波的速度指向上时，自旋指向下，事实上这也可以说成"中微子的自旋是左旋的".

关于中微子理论的历史，可参见《纪念泡利文集》中吴健雄的文章("Pauli Memorial Volume", p. 249～303, New York: Interscience, 1960).

§28 多电子问题．多重结构．塞曼效应

现在我们回到非相对论理论．f 个电子的体系的状态由下面的函数给出：

$$\psi(q_1,\ q_2,\ \cdots,\ q_f;\ \sigma_1,\ \cdots,\ \sigma_f),$$

其中 q_m 和 σ_m 分别是第 m 个电子的空间和自旋坐标．象§25那样，引入第一个电子自旋空间的基矢 u_1, u_2, 第二个电子自旋空间的基矢 v_1, v_2, 等等，我们也可以把此函数写作：

$$\psi(q_1,\ \cdots,\ q_f;\ \sigma_1,\ \cdots,\ \sigma_f)=\sum\psi_{\lambda\mu\cdots\nu}u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu. \qquad (28.1)$$

在空间旋转下，函数(28.1)的变换方式如下：每对基矢都象 u_1, u_2 那样按旋转群的表示 $\rho_{\frac{1}{2}}$ 变换，而 $\psi_{\lambda\mu\cdots\nu}$ 象通常的空间函数一样变换．乘积 $u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu$ 自然按表示 $\rho_{\frac{1}{2}}\times\rho_{\frac{1}{2}}\times\cdots\times\rho_{\frac{1}{2}}$ 变换．u_λ, v_μ, $\cdots$ 在反射 s 下不变．

如果与自旋无关的薛定谔方程的一组本征函数

$$\psi^{(1)}(q),\ \cdots,\ \psi^{(k)}(q)$$

对应于哈密顿算符的本征值 E, 则只要忽略自旋微扰项，$k\cdot2^f$ 个乘积：

$$\psi^{(\alpha)}(q)u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu \qquad (28.2)$$

就仍然满足薛定谔方程．为了搞清楚此 $k\cdot 2^f$ 重谱项如何为自旋效应所分裂，我们先来研究它在旋转下如何变换．令 $\psi^{(\alpha)}$ 按不可约表示 ρ_L 变换，则乘积(28.2)按下面的表示变换：

$$\rho_L\times\rho_{\frac{1}{2}}\times\rho_{\frac{1}{2}}\times\cdots\times\rho_{\frac{1}{2}}. \tag{28.3}$$

约化这个表示，就可以得到能被自旋微扰进一步分离的不可约子空间．

按如下方式约化表示(28.3)是很有用处的，即先把诸 $\rho_{\frac{1}{2}}$ 因子相乘

$$\rho_{\frac{1}{2}}\times\rho_{\frac{1}{2}}=\rho_0+\rho_1,$$

$$\rho_{\frac{1}{2}}\times\rho_{\frac{1}{2}}\times\rho_{\frac{1}{2}}=\rho_{\frac{1}{2}}+\rho_{\frac{1}{2}}+\rho_{\frac{3}{2}}.$$

然后，再把这样得到的单个项 ρ_S 按下面等式与 ρ_L 相乘：

$$\rho_L\times\rho_S=\sum\rho_J\quad(J=L+S,\ \cdots,\ |L-S|). \tag{28.4}$$

因而在矢量模型中，这就是先把单个电子的自旋 $\frac{1}{2}\hbar$ 合成为 $\hbar S$，再把它与轨道角动量 L 合成长度为 $\hbar J$ 的总角动量．后者在 z-方向的分量可取值 $\hbar M(M=J,\ J-1,\ \cdots,\ -J)$．

数 J 称为角量子数，S 是自旋量子数，j 是内量子数，而 M 是磁量子数．当有偶数个电子时，S 和 J 是整数，否则它们是半整数．由约化乘积(28.4)和自旋微扰所引起的各个谱项 ρ_J 合并成一多重项．如果 J 值最大的项位于最上面，则多重项称为正常的，否则称为反转的．

在下一章将要证明，由乘积 $\rho_{\frac{1}{2}}\times\rho_{\frac{1}{2}}\times\cdots$ 得出 S 的各个理论上的可能值中，只有一个在自然界中出现．S 的这个值引起一组完全的多重项(28.4)，其所有理论上可能的 J 值实际上都会出现．

当 $L \geqslant S$ 时，多重项的项数为 $2S+1$，但当 $L<S$ 时，重数“不能充分展开”：只有 $2L+1$ 项发生，特别是当 $L=0$(S-项)时，只有一项发生(单项)．尽管如此，通常还是把 $S=\frac{1}{2}$ 的情况称为双重项，把 $S=1$ 的情况称为三重项，等等．这样，我们便得到：

$$\begin{cases} \text{单　项}\ {}^1S,\ {}^1P,\ {}^1D,\ \cdots & (S=0), \\ \text{双重项}\ {}^2S,\ {}^2P,\ {}^2D,\ \cdots & \left(S=\frac{1}{2}\right), \\ \text{三重项}\ {}^3S,\ {}^3P,\ {}^3D,\ \cdots & (S=1). \end{cases} \tag{28.5}$$

符号 ${}^2P$ 读作“双重 P 项”．用这一术语的理由在于对 S 的选择定则．我们现在就来建立这个选择定则．多重项的各成分将用加在右下角的指标 J 区分．例如，一个 ${}^3P$ 项包含下列各成分：${}^3P_0$，${}^3P_1$，${}^3P_2$．

容易确定在反演 s 下，本征函数(28.2)在原点的行为．这是因为 u_λ 等在反演 s 下不变．因此，如果 $\psi^{(\alpha)}$ 对应于反射特征数：

$$w=(-1)^{l_1+\cdots+l_f},$$

则乘积(28.4)也对应于同一反射特征数，在引入自旋微扰后也不发生任何变化．

下述准确的选择定则成立：

$$\begin{cases} J \to J-1,\ J,\ J+1 & (\text{但没有 } 0 \to 0), \\ M \to M-1,\ M,\ M+1, \\ w = -w. \end{cases} \tag{28.6}$$

与我们在 § 22 中所推出的相同的关于发射光的强度和偏振的相加结果仍成立．要证明这一点，只须把 § 22 中各处的 L 换成 J．事实上，证明仅依赖表示 ρ_L 的性质，现在 ρ_L 换成了 ρ_J．

关于 J 的选择定则告诉我们，在任意两个多重项的谱项之间，哪些跃迁是可能的. 图 7 表示某些类型的双重项间，哪些谱项可以并合，以及相应谱线的位置和强度.

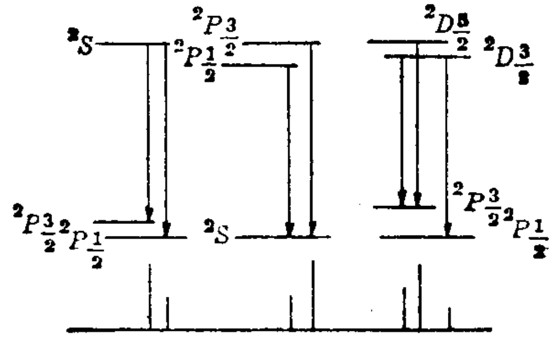


图 7　正常双重项间的跃迁

关于 w 的选则定则就是拉泡特定则（见 § 22）. 当引入一个轴对称的微扰，使 $(2J+1)$ 重旋转简并消除（塞曼或斯塔克效应），此时关于 M 的选择定则成立. 在这样小的微扰下，所发射的分裂的各谱线强度间的关系可由式(21.9)得出.

只要多重分裂（自旋效应）很小（因而特别是对于轻元素），下列选择定则成立：

$$\begin{cases} L \to L-1,\ L,\ L+1, & (\text{但 } 0 \to 0 \text{ 除外}), \\ S \to S. \end{cases} \tag{28.7}$$

事实上，如用 $\sum x$, $\sum y$ 或 $\sum z$ 乘以近似本征函数(28.2)，并把乘积用(28.2)展开，则(28.7)可以很简单地由下面事实得出：乘积 $u_\lambda v_\mu \cdots$ 不变，而 $(\sum x)\psi^{(\alpha)}$ 向 $\psi^{(\beta)}$ 展开. 因此还是没有自旋微扰时出现的那些 $\psi^{(\beta)}$ 出现，从而它们也就满足原来的关于 L 的选择定则，而自旋函数 $u_\lambda v_\mu^{\cdot} \cdots$ 以及它们的属于表示 ρ_S 的线性组合在展开式中完全不变.

由于自旋微扰的结果，违反规则(28.7)的谱线也能够发射. 例如，三重项和单项的并合在重元素中是十分常见的

规则 $S \to S$ 表明，某一元素的整个谱系分为不同的线系，每一线系对应于具有同一 S 值的谱项系. 这些谱项系按方案(28.5)分别称为单项系，双重项系，….

【例】 对于有两个价电子的轻原子，如 He, Be, Mg, 我们发现一个单项系和一个三重项系不相互并合（见 § 29 中的图 9）. 这两个项系中的 S-项都是单项，尽管其一由于属于三重项系而被称为三重 S 项（^3S）.

反常塞曼效应 按照 § 25, 波动方程中线性依赖于磁场强度的扰动项，对于沿 z-方向的均匀场由下式给出：

$$\varkappa\mathscr{H}\cdot(\mathscr{L}+2\mathscr{S})=\varkappa\mathscr{H}\cdot(\mathscr{M}+\mathscr{S})=\varkappa H_z(M_z+S_z).$$

让我们一开始就假定，微扰小于多重分裂（弱磁场）. 于是，根据微扰理论，对于属于某一多重项的线性空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$, 必须构造式 $(M_z+S_z)\psi_J^{(M)}$, 并把它向 $\psi_J^{(M')}$ 展开，然后选出属于同一线性空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 的那些项 $\psi_J^{(M')}$. 由于 $M_z\psi_J^{(M)}=M\psi_J^{(M)}$, 只须计算 $S_z\psi_J^{(M)}$. 完全一样，可以计算 $S_x\psi_J^{(M)}$ 和 $S_y\psi_J^{(M)}$. 因此，我们必须把按表示 $\rho_1\times\rho_J$ 变换的一组函数向 $\psi_J^{(M')}$ 展开. 利用 § 21 的结果，对应某一线性空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 的所有展开系数由纯粹的群论考虑所唯一地确定. 因而，若 S'_x, S'_y, S'_z 是由 S_x, S_y, S_z 按下述方式得出的算符：把级数展开式中不在空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 内的项全部除掉，而若 M'_x, M'_y, M'_z 也是用类似方式得出的算符，则 S'_x, S'_y, S'_z 必与 M'_x, M'_y, M'_z 重合到只差一个因子 β:

$$S'_x=\beta M'_x,\quad S'_y=\beta M'_y,\quad S'_z=\beta M'_z,$$

所以

$$(M'_z+S'_z)\psi_J^{(M)}=(1+\beta)M'_z\psi_J^{(M)}=(1+\beta)M\psi_J^{(M)}.$$

于是 $\psi_J^{(M)}$ 是微扰问题的一级近似本征函数，而 $(1+\beta)MH\cdot$ 是磁分裂.

为了确定分裂因子 $g=1+\beta$, 可以利用下面的方法：构造标积.

于是

$$(\mathscr{S}'\mathscr{M})=(\mathscr{M}'\mathscr{S}')=\beta\mathscr{M}'^2=\beta J(J+1).$$

$$\mathscr{L}^2=(\mathscr{M}-\mathscr{S}')^2=\mathscr{M}^2-\mathscr{M}\mathscr{S}'-\mathscr{S}'\mathscr{M}+\mathscr{S}'^2.$$

只考虑上式左右两侧算符的对应于空间 $\mathscr{V}_{2J+1}$ 的那些部分，并注意到这样一个事实：一个多重项的所有谱线近似地对应于 $\mathscr{L}^2$ 的本征值 $L(L+1)$ 和 $\mathscr{S}^2$ 的本征值 $S(S+1)$，于是得到(对很小的多重分裂)：

$$L(L+1)=J(J+1)-2\beta J(J+1)+S(S+1).$$

由此计算 β，最后得到：

$$g=1+\beta=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

这个公式与实验一致[当 $S=\frac{1}{2}$ 时，见朗德的经验公式(24.1)]．连同选择定则 $M\to M+1$, M, $M-1$ 和强度定则，此公式确定伴随每一量子跃迁 $L\to L'$, $S\to S'$, $J\to J'$ 重新发生的"典型"塞曼分裂．这种情况的两个例子如图 8 所示．平行于磁场偏振的谱线在图中朝上，其他的谱线朝下．为了对照，用同样的比例尺画出了正常塞曼效应．

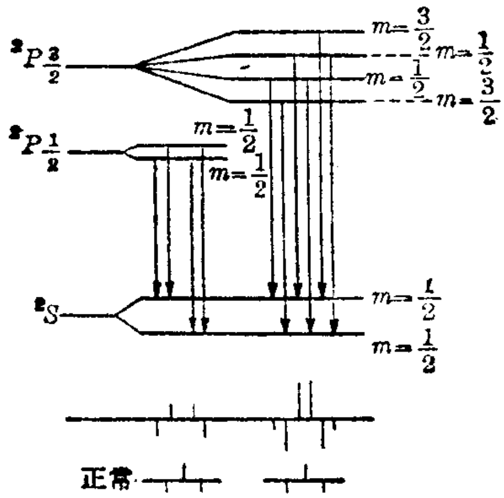


图 8　塞曼型 $^2P\to{}^2S$

当磁分裂与多重分裂的大小具有同样数量级时(较强磁场)，必须同时处理这两种微扰．见海森堡和约旦(P. Jordan)：《量子力学对反常塞曼效应问题的应用》(Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte)(Z. f. Physik **37**, p. 263 (1926))．

第 五 章

置换群与不相容原理

§ 29 全同粒子的共振①

无自旋和无相互作用的一对电子，其定态由下列本征函数确定：

$$\Psi(q_1, q_2)=\psi_1(q_1)\psi_2(q_2), \tag{29.1}$$

这里 ψ_1 和 ψ_2 是单个电子归一化的本征函数．若 E_1 和 E_2 是它们各自的能量，则整个体系的能量就是：

$$E=E_1+E_2.$$

同样的能量也属于在(29.1)中对电子进行置换(12)而得出的另一本征函数：

$$\Psi'=(12)\Psi=\psi_1(q_2)\psi_2(q_1). \tag{29.2}$$

由函数 Ψ 和 Ψ' 可以构成和与差：

$$\Psi_s=\Psi+(12)\Psi,$$

$$\Psi_a=\Psi-(12)\Psi.$$

函数 Ψ_s 是对称的，即：

$$(12)\Psi_s=\Psi_s,$$

而函数 Ψ_a 是反对称的，即：

$$(12)\Psi_a=-\Psi_a.$$

对称函数构成希耳伯特空间的子空间，反对称函数构成另一个子空间．两个子空间只有 0 是公共的．每个函数 Ψ 是一个对称函数：

① 见 W. Heisenberg: Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. Zeitschr. f. Phys. **38**, p. 411 (1926).

$$\frac{1}{2}(\Psi+(12)\Psi)$$

与一个反对称函数:

$$\frac{1}{2}(\Psi-(12)\Psi)$$

之和. 因此希耳伯特空间是对称函数和反对称函数两个子空间的直和. 两个子空间是正交的: 所有标积 $\langle\Psi_s, \Psi_a\rangle$ 都是零.

只要略去相互作用, Ψ_s 和 Ψ_a 二状态便有相同能量 E_1+E_2. 现在我们将相互作用看成微扰. 因为相互作用算符 W 与置换 (12) 可对易, 它使对称函数 Ψ_s 变换成对称函数, 使反对称函数 Ψ_a 变换成反对称函数. 我们可以将微扰理论分别应用到两个子空间中的每一个上. 微扰的结果常使谱项分裂: 属于函数 Ψ_s 和 Ψ_a 的能量常不相等.

应用一级微扰理论可以粗略估算出微扰后的能量. 这就是说: 仍保留(29.1)和(29.2)的本征函数, 但是修正的本征值由§7叙述过的久期方程来确定.

最简单的情况是两电子的状态相同:

$$\psi_1=\psi_2.$$

为了确立这一概念, 我们来讨论氦原子的基态, 它的两个电子在最低的 s-态(1s). 在此情况下 Ψ_a 是零, Ψ_s 恰好是乘积(除了差一个因子 2):

$$\Psi=\psi_1(q_1)\psi_1(q_2).$$

因为 ψ_1 是归一化的, Ψ 也是归一化的:

$$\langle\Psi, \Psi\rangle=1.$$

哈密顿量 H 可以写成 H_0+W, 这里 H_0 是无相互作用时的哈密顿量, 而 W 是库伦相互作用能量 e^2/r_{12}. 久期方程

是一次的，哈密顿量 $H=H_0+W$ 在 Ψ 态的能量修正值为：

$$E=\langle\Psi,\ H\Psi\rangle=\langle\Psi,\ H_0\Psi\rangle+\langle\Psi,\ W\Psi\rangle$$

$$=E_1+E_2+\int\psi_1^*(q_1)\psi_1^*(q_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_1(q_1)\psi_1(q_2)dq_1dq_2.$$

其次讨论两电子在不同状态的情况：

$$\psi_1\neq\psi_2.$$

为了明确起见，我们设 ψ_1 是一个 s-态的本征函数，而 ψ_2 可以是属于任意 l 值的 $(2l+1)$ 个本征函数中的任意一个．同前面一样，对每一个确定的 m 值，可以组成乘积 Ψ 与 Ψ' 以及它们的和 Ψ_s 与差 Ψ_a．两个乘积 Ψ 与 Ψ' 属于总量子数

$$M=0+m=m.$$

的同一值．因为哈密顿量 $H=H_0+W$ 与 L_z 可对易，可以分别讨论每一个 M 值，而久期方程只能是二次的．同样，因为可以把算符分别作用在对称的和反对称的波函数上，我们有两个分离的一次久期方程．$H\Psi_s$ 是对称函数，必须把它展开成对称函数，而把 $H\Psi_a$ 展开成反对称函数：

$$\begin{cases}H\Psi_s=\alpha\Psi_s+\cdots\\ H\Psi_a=\beta\Psi_a+\cdots,\end{cases}\tag{29.3}$$

$+\cdots$各项分别与主要项 $\alpha\Psi_s$ 或 $\beta\Psi_a$ 正交．

(29.3)右侧的系数 α 和 β 可由下述标积决定：

$$\alpha=\frac{\langle\Psi_s,\ H\Psi_s\rangle}{\langle\Psi_s,\ \Psi_s\rangle},\tag{29.4}$$

$$\beta=\frac{\langle\Psi_a,\ H\Psi_a\rangle}{\langle\Psi_a,\ \Psi_a\rangle}.\tag{29.5}$$

我们已假定 ψ_1 和 ψ_2 是同一本征值问题的不同的解．因此它们正交：

$$\langle\psi_1,\ \psi_2\rangle=0.$$

我们也假定 ψ_1 和 ψ_2 是归一化的:

$$\langle\psi_1,\ \psi_1\rangle=1;\quad \langle\psi_2,\ \psi_2\rangle=1.$$

现在不难计算(29.4)和(29.5)中的标积:

$$\begin{aligned}\langle\Psi_s,\ \Psi_s\rangle&=\langle\Psi+\Psi',\ \Psi+\Psi'\rangle\\&=\langle\Psi,\ \Psi\rangle+\langle\Psi,\ \Psi'\rangle+\langle\Psi',\ \Psi\rangle+\langle\Psi',\ \Psi'\rangle.\end{aligned}$$

在此求和式中，中间的两项全是零，其余的两项 $\langle\Psi,\ \Psi\rangle$ 和 $\langle\Psi',\ \Psi'\rangle$ 都等于 1. 因此,

$$\langle\Psi_s,\ \Psi_s\rangle=2.$$

同样可得:

$$\begin{aligned}\langle\Psi_s,\ H\Psi_s\rangle&=\langle\Psi+\Psi',\ H\Psi+H\Psi'\rangle\\&=\langle\Psi,\ H\Psi\rangle+\langle\Psi,\ H\Psi'\rangle\\&\quad+\langle\Psi',\ H\Psi\rangle+\langle\Psi',\ H\Psi'\rangle.\end{aligned}$$

在此求和式中,首项和末项相等,即:如果两个电子相互交换,标积保持不变. 同样,中间两项也相等. 因此,

$$\langle\Psi_s,\ H\Psi_s\rangle=2\langle\Psi,\ H\Psi\rangle+2\langle\Psi,\ H\Psi'\rangle.$$

现在(29.4)变为:

$$\alpha=\langle\Psi,\ H\Psi\rangle+\langle\Psi,\ H\Psi'\rangle. \tag{29.6}$$

同样,(29.5)得出:

$$\beta=\langle\Psi,\ H\Psi\rangle-\langle\Psi,\ H\Psi'\rangle. \tag{29.7}$$

量 α 和 β 是能量的修正值. 它们的平均值正是能量在 Ψ 态的平均值:

$$\frac{\alpha+\beta}{2}=\langle\Psi,\ H\Psi\rangle.$$

另一方面，两个能量之差为 $2w$, 此处:

$$w=\langle\Psi,\ H\Psi'\rangle=\langle\Psi,\ H_0\Psi'\rangle+\langle\Psi,\ W\Psi'\rangle. \tag{29.8}$$

第一项是:

$$\begin{aligned}\langle \Psi,\ H_0\Psi'\rangle &= \langle \Psi,\ (E_1+E_2)\Psi'\rangle \\ &= (E_1+E_2)\langle \psi_1(q_1)\psi_2(q_2),\ \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)\rangle \\ &= (E_1+E_2)\langle \psi_1(q_1),\ \psi_2(q_1)\rangle\cdot\langle \psi_2(q_2),\ \psi_1(q_2)\rangle \\ &= 0,\end{aligned}$$

因为 ψ_1 和 ψ_2 正交. 因此由(29.8)得出:

$$\begin{aligned} w &= \langle \Psi,\ W\Psi'\rangle \\ &= \int \psi_1^*(q_1)\psi_2^*(q_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)dq_1dq_2. \end{aligned} \quad (29.9)$$

这个积分称为"交换积分".

如果 q_2 近似地等于 q_1，因子 $1/r_{12}$ 很大. 此时被积函数为正，因为乘积:

$$\psi_1^*(q_1)\psi_1(q_1)\psi_2^*(q_1)\psi_2(q_1)$$

总不为负. 所以交换积分 w 在多数情形下是正的. 这意味着: 对称态 Ψ_s 通常比反对称态 Ψ_a 的能量高.

海森堡对氦原子计算(29.6)和(29.7)的积分，得出对称项和反对称项的数量级与实际①相符得很好. 氦的基态是对称态. 由希勒拉 (E. A. Hylleraas)② 以及后来由贝芝莱 (Bazley)③ 以更大的精确度对它进行计算得出与光谱的测定非常符合.

状态 Ψ_s 和 Ψ_a 可以用对称性特征数 χ 来区分，后者对对称态 Ψ_s 取 $+1$ 值，对反对称态 Ψ_a 取 -1 值. 容易得到对称性特征数 χ 的选择定则. 假如将对称的或反对称的本征函数 Ψ

---

① W. Heisenberg: 《关于两电子原子体系的光谱》(Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen). Zeitsch. f. Physik **39**, p. 499(1926).

② E. A. Hylleraas: Zeitschrift **f.** Physik **54**, p. 347 (1929).

③ N. W. Bazley: 《应用于氦原子的本征值下限》(Lower bounds for eigenvalues with application to the Helium atom). Proccedings Nat. Acad. of Sciences **45**, p. 850 (1959).

乘以 Σx, Σy 或 Σz, 结果将是同类的函数. 在这种乘积的展开式中, 只出现对称性特征数 χ 相同的函数. 因此 χ 的选择定则为:

$$\chi \to \chi.$$

根据 § 28 的理论, 人们大概要猜想每一谱项分裂成三重项和单项. 实际上对称项只表现为单项, 反对称项只表现为三重项. 这种现象用下一节将讨论的泡利不相容原理可以得到说明. 例如, 对于单项, $\chi=-1$, 它只与单项结合; 而对于三重项, $\chi=+1$, 它只与三重项相结合(参看图 9). 在氦的基态中, 两个电子都在最低的 s-能级, 因此有 $\psi_1=\psi_2$ 和 $\chi=1$. 从而基态属于单项系.

我们现在研究旋转作用下对称和反对称本征函数的行为. 主要是: 置换(12)不仅与能量算符 H, 而且还与所有旋转可对易. 因之, 我们可以分别讨论对称波函数和反对称波函数这两个子空间. 哈密顿量 H 和所有旋转将两个子空间中的每一个都变换成其自身. 因此, 在每一个子空间都有旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的表示. 如所周知, 一切 $\mathscr{O}_3$ 的表示都是完全可约的. 不可约单值表示是 ρ_0, ρ_1, ρ_2, $\cdots$, 它们分别给出 S-, P-, D- 项$\cdots$.

我们现在问: 考虑到对称性特征数 $\chi=\pm 1$, 单个电子的 s-, p-, d- 项如何形成整个原子的 S-, P-, D- 项等等. 我们用下列符号表征单电子没有自旋的波函数 ψ:

$$\psi(nlm \mid q),$$

其中 n 为主量子数, l 为角量子数, m 为磁量子数. 根据 § 6 有:

$$\psi(nlm \mid q)=f(r)Y_l^{(m)}(\theta, \varphi),$$

其中 $Y_l^{(m)}$ 是球谐函数. 假如只限于两个电子并略去它们

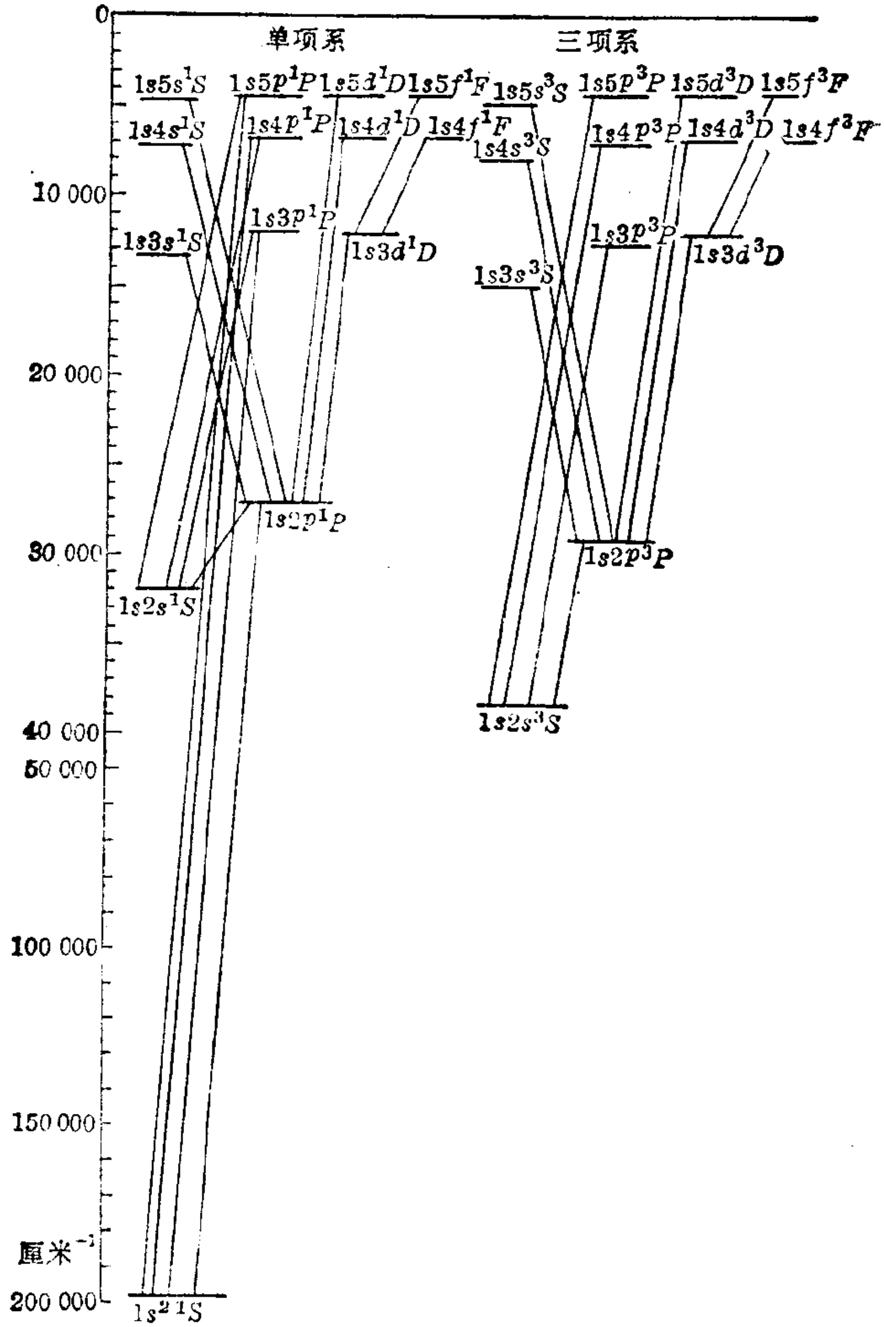

单项系
三项系
1s5s ¹S
1s5p ¹P
1s5d ¹D
1s5f ¹F
1s4s ¹S
1s4p ¹P
1s4d ¹D
1s4f ¹F
1s3s ¹S
1s3p ¹P
1s3d ¹D
1s2p ¹P
1s2s ¹S
1s² ¹S
1s5s ³S
1s5p ³P
1s5d ³D
1s5f ³F
1s4s ³S
1s4p ³P
1s4d ³D
1s4f ³F
1s3s ³S
1s3p ³P
1s3d ³D
1s2p ³P
1s2s ³S
0
10 000
20 000
30 000
40 000
50 000
100 000
150 000
200 000
厘米⁻¹

图9　氦原子光谱

的相互作用，对于给定的 n，l 和 n'，l' 值，可以构成 $(2l+1)(2l'+1)$ 个乘积：

$$\Psi=\psi(nlm|q_1)\psi(n'l'm'|q_2),$$

还有置换后的乘积：

$$(12)\Psi=\psi(nlm|q_2)\psi(n'l'm'|q_1).$$

于是得到

$$2(2l+1)(2l'+1)$$

个属于同一能量值 $E=E_1+E_2$ 的近似本征函数．假如量子数对 (n, l) 不同于 (n', l')，则所有这些本征函数是线性无关的．此 $2(2l+1)(2l'+1)$ 个乘积生成的线性空间是两个子空间的直和，其中之一由 $(2l+1)(2l'+1)$ 个对称函数

$$\Psi_s=\Psi+(12)\Psi$$

生成，另一个则由 $(2l+1)(2l'+1)$ 个反对称函数

$$\Psi_a=\Psi-(12)\Psi$$

生成．

在其中每一个子空间内，都有对称群的乘积表示，即：

$$\rho_l\times\rho_{l'}=\rho_{l+l'}+\rho_{l+l'-1}+\cdots+\rho_{|l-l'|}=\sum\rho_L. \quad (29.10)$$

这意味着：不论在对称的或反对称的子空间，都有几个按不可约表示 ρ_L 变换的子子空间，这里 L 由 $l+l'$ 取到 $|l-l'|$．每个 L 值均出现二次：一次在对称子空间，另一次在反对称子空间．

假如考虑两个电子之间的相互作用，则所有这些子子空间可能属于不同的能量值．通常属于对称函数 Ψ_s 的能量值高于反对称函数 Ψ_a 的能量值．

如果两个电子"在相同的轨道上"，即 $n=n'$ 和 $l=l'$，情况将略为复杂一些．此时，只要交换 m 和 m'，就可由

$$\Psi=\psi(nlm|q_1)\psi(nlm'|q_2)$$

得到函数:

$$(12)\Psi=\psi(nlm|q_2)\psi(nlm'|q_1).$$

这表明:函数 $(12)\Psi$ 已经包含在函数 Ψ 之中,从而代替 $2(2l+1)^2$,我们只有 $(2l+1)^2$ 个线性无关的本征函数.基本的对称本征函数 Ψ_s 是:

$$\Psi+(12)\Psi=\psi(m|q_1)\psi(m'|q_2)+\psi(m'|q_1)\psi(m|q_2),$$

式中略去指标 n 和 l;基本的反对称函数是:

$$\Psi-(12)\Psi=\psi(m|q_1)\psi(m'|q_2)-\psi(m'|q_1)\psi(m|q_2).$$

在对称情形下,可以假设 $m\geqslant m'$;在反对称情形下,$m>m'$.算符 L_z 在这两种情形的本征值为:

$$M=m+m'.$$

我们现在研究 M 的每一可能值出现的次数.讨论 $l=2$ 的情形.M 的可能值是:

在对称情形,

$(m=2)$	$M=$	4,	3,	2,	1,	0		
$(m=1)$	$M=$			2,	1,	0,	-1	
$(m=0)$	$M=$					0,	-1,	-2
$(m=-1)$	$M=$							-2, -3
$(m=-2)$	$M=$							-4;

在反对称情形,

$(m=2)$	$M=$	3,	2,	1,	0	
$(m=1)$	$M=$			1,	0,	-1
$(m=0)$	$M=$					-1, -2
$(m=-1)$	$M=$					-3.

在这两种情形下,M 的两个最大值都出现一次(即,在对称情形是 4 和 3,在反对称情形是 3 和 2),其次的两个值(2

和 1 或 1 和 0)出现两次，$M=0$ 在对称情形下出现三次． M 的负值与正值出现的次数一样．

为了在 $(2l+1)^2$ 维的总表示中寻求旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的不可约表示 ρ_L，我们必须构造从 L 到 $-L$ 的诸 M 值的序列． 每个这样的序列

$$L,\ L-1,\ \cdots,\ -L$$

给出一个不可约表示 ρ_L． 于是在对称函数 Ψ_s 的子空间中得到表示：

$$\rho_{2l}+\rho_{2l-2}+\cdots+\rho_0 \quad (\text{在我们的情形下 } \rho_4+\rho_2+\rho_0).$$

在 Ψ_a 的子空间 Ψ 中有：

$$\rho_{2l-1}+\rho_{2l-3}+\cdots+\rho_1 \quad (\text{在我们的情形下 } \rho_3+\rho_1).$$

在多于两个电子的情形下，情况还要复杂一些． 除了置换群 $\mathscr{S}_f$ 的对称和反对称表示外，可能出现别的表示． 仅有的一阶表示是对称表示和反对称表示，所有别的表示都是高阶的。 然而，在学习对可能性加以重要限制的定律——泡利不相容原理之前，研究全部这些内容是没有意义的．

§30 不相容原理和周期系①

我们知道，在有内电子环绕的原子核场内运动的一个外层电子，其可能的状态是：

$$1s,\ 2s,\ 2p,\ 3s,\ 3p,\ 3d,\ \cdots.$$

在 H 和 He^+ 的情况下，我们有纯库伦场，能量只由主量子数 n 决定． 然而，当过渡到较高的原子序数时，核场被内层电子所屏蔽，ns 谱项低于 np 谱项，np 谱项低于 nd 谱项，等等．

---

① 关于不相容原理的历史，请参阅我的著作：«Exclusion Principle and Spin in the Pauli Memorial Volume (Fierz 和 Weisskopf 编)»，p. 199. New York: Interscience Publ. 1960.

用经典的说法，其原因是 s- 轨道比 p- 轨道更能贯穿到原子的深部，于是核场对 p- 轨道比对 s- 轨道被屏蔽得更彻底，等等。较低谱项通常的顺序是：

$$1s,\ 2s,\ 2p,\ 3s,\ 3p,\ \cdots(\text{见图 }5).$$

$3p$ 再上面一个谱项或是 $3d$ 或是 $4s$，要视核场被内层电子屏蔽情况而定。

常常会认为原子在基态时所有的电子都将在最低的能级，即 $1s$ 态上。事实并非如此：从锂以后遇到的情况完全不同，它与元素周期系密切相关。

周期系开头是这样：

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	1.H									
2.He	3.Li	4.Be	5.B	6.C	7.N	8.O	9.F			
10.Ne	11.Na	12.Mg	13.Al	14.Si	15.P	16.S	17.Cl			
18.Ar	19.K	20.Ca	21.Sc	22.Ti	23.V	24.Cr	25.Mn	26.Fe	27.Co	28.Ni

H 的基态是 $1s$- 态。在 He 的基态中，两个电子都在 $1s$- 态，并且总自旋为零。

Li 在 $1s$- 态上有两个内电子，但第三个电子——外电子或价电子在 $2s$- 态上(见图 5)。Be 的情形是有两个价电子在 $2s$- 态上。

要是过渡到下一个元素 B，就发现基态是 P- 态。因而，假如头两个电子在 $1s$- 态，其次两个电子在 $2s$- 态，我们不得不认定第五个电子在最低可能的 p- 态，即在 $2p$- 态。我们发现，C，N，O，F，Ne 的头两个电子在 $1s$- 态，其次两个电子在 $2s$- 态，而其余的都在 $2p$- 态。

元素 Ne 有 $2+2+6$ 个电子：两个在 $1s$- 轨道，两个在

$2s$- 轨道，六个在 $2p$- 轨道. Ne 的基态是 S- 态，即球对称态，并且属于单项系，这表明总自旋为零.

下一个元素 Na(如 Li)仍然有类氢光谱. 最低谱项是 S-项，这表明价电子在 s- 态. 这个谱项的能量高于 Li 的基态能量，这表明价电子不在 $2s$-态，而在 $3s$-态. 下一个元素 Mg 有两个 $3s$-电子，在这里我们发现，第二周期 (从 Ne 到 Cl) 在较高的能级上再现出和第一周期 (从 He 到 F) 相同的现象. 氩是充填完了两个 $3s$- 电子和六个 $3p$- 电子的体系.

下一个元素 K 再一次有类氢的谱. 价电子在 s- 态，并且有理由认定为在 $4s$- 态. 下一个元素 Ca 有两个 $4s$- 电子. 从现在起因为 $3d$- 电子开始出现，情况变得更复杂了.

这些结论已经被伦琴光谱所证实. 所有的实验结果都与斯通纳(Stoner)定则①相符:

在每一个 s- 轨道上 (主量子数 n 一定时) 填充的电子不能多于两个; 在每一个 p- 轨道上不能多于六个. 更一般地说，对量子数 n 和 l 一定的每一轨道，最大的电子数为 $2(2l+1)$ 个.

因此 $1s$- 轨道在 He 原子中已被两个电子所填满. 在 Be 原子中 $1s$- 和 $2s$- 轨道均被填满. 在 Ne 中 $1s$-, $2s$- 和 $2p$-轨道填有 $2+2+6$ 个电子. 在 Mg 原子中的 $3s$- 轨道被填满，在 Ar 中的 $3p$- 轨道也是如此. Ca 的 $4s$- 轨道为两个电子所填满.

从 Sc 起 $3d$- 电子开始参与竞争. 在 $3d$- 轨道上可容纳 10 个电子，在 $4p$- 轨道上可有 6 个电子. 周期系的第一个"长周期"止于 Xe; 这个元素有

① E. C. Stoner: «电子在原子各能级上的分布» (The Distribution of Electrons among Atomic Levels). Phil. Mag. **48**, p. 719 (1925).

$$2+2+6+2+6+2+10+6=36$$

个电子．下面出现第二个“长周期”，它跟第一个长周期很相似．在这之后，$4f$-电子开始出现，体系的周期性被一组稀有金属所中断．

为了解释斯通纳定则，泡利发表了著名的不相容原理．这一原理表明：不容许有两个电子在同一状态中（包括自旋），也就是说，两个电子决不会有相同的四量子数组(n, l, j, m)．对于给定的n, l值，量子数j可以取两个值$l\pm\frac{1}{2}$，而m可以有$2j+1$个值：$j, j-1, \cdots, -j$．对于给定的n, l，如斯通纳定则所要求的，我们一共有

$$(2l+2)+(2l)=2(2l+1)$$

个j和m的可能值．

这种形式的不相容原理对于旋转还不是不变的．不变的原理可以叙述如下：

电子体系的本征函数要求是电子的反对称函数（包括自旋坐标）．

讨论例如主量子数n相同的两个s-电子的情形．不考虑自旋时，两个电子的本征函数是与θ、φ无关的r的函数．在考虑自旋时，每个电子有两个本征函数：

$$\psi^{(1)}=\varphi(r)u_1 \quad 和 \quad \psi^{(2)}=\varphi(r)u_2,$$

其中一个自旋向上，另一个向下．现在假设q_1和q_2是包括自旋坐标在内的第一个和第二个电子的坐标．代替q_1和q_2，可以写作1和2．由四个乘积$\psi^{(\alpha)}(1)\psi^{(\beta)}(2)$我们恰好可以构成一个反对称的线性组合，即：

$$\Psi=\psi^{(1)}(1)\psi^{(2)}(2)-\psi^{(2)}(1)\psi^{(1)}(2)\,.$$

在f个电子的一般情形，如果由单个电子的本征函数$\psi_1, \cdots,$

ψ_f 出发，则必须构造交错和:

$$\Psi=\sum_p \operatorname{sign}(P)\cdot P\{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_f(f)\}. \quad (30.1)$$

求和遍及所有置换 P, $\operatorname{sign}(P)$ 对偶置换为 $+1$, 对奇置换为 -1. 这个和是这些乘积可能构成的唯一的反对称线性组合.

假如波函数 ψ_k 之中有两个相等，式(30.1)便是零. 因此，原来形式的不相容原理乃是反对称性的结果.

有理由认为不仅能量算符 H 的本征函数，而且任意时间的所有 Ψ 函数都具有反对称性. 与时间有关的薛定谔方程

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}+H\Psi=0$$

蕴涵着：如波函数 Ψ 在 $t=0$ 时是反对称的，则它在所有时间都如此.

我们也可以用量子数 (n, l, m_l, m_s) 代替量子数 (n, l, j, m) 来表征一个电子可能的状态，其中 $j=l\pm2$, $m=j, j-1, \cdots, -j$. 数 m_l 取值为 $l, l-1, \cdots, -l$; m_s 取值为 $\pm\frac{1}{2}$. 对每对 (n, l), 我们恰好有 $2(2l+1)$ 个线性无关的本征函数

$$\begin{gathered}(n, l, m_l, m_s)=\varphi(n, l, m_l)u_\alpha \\ \left(m_s=\frac{1}{2}, \text{ 对 } u_1;\ m_s=-\frac{1}{2}, \text{ 对 } u_2\right).\end{gathered} \quad (30.2)$$

如果我们有 f 个电子，可以选择 f 的任意一组线性无关的函数 ψ, 例如(30.2)形的乘积，并由它们来构成如式(30.1)的反对称表示式.

现在我们讨论量子数 n, l 相同的、数目最多为 $f=2(2l+1)$ 个电子的情形. 由 f 个本征函数 $\psi_1, \cdots, \psi_f$ 可以构成一个单独的反对称表示式(30.1). 现在假如将空间旋转作用到电子

的空间坐标 $q_1, \cdots, q_f$ 上，则表示式 (30.1) 变换成同样乘积 $\psi_1\psi_2\cdots\psi_f$ 的另一个反对称的线性组合，从而变成自身的一个倍数．因此函数 Ψ 及其变换 $R\Psi$ 都属于一维旋转不变的线性空间．旋转群 $\mathcal{O}_3$ 的唯一的一维表示是表示 ρ_0．因此有 $L=0$，而态 Ψ 是 S- 态．

如将旋转 R 作用到自旋坐标 $\sigma_1, \cdots, \sigma_f$ 上，同样的推理也有效．因而总自旋量子数 S 为零．由 $L=0$ 和 $S=0$ 得出 $J=0$．从而结论是：被 $2(2l+1)$ 个电子填满的壳层是球对称的且没有自旋．

正如已经看到的，He, Be, Ne, Mg, Ar, Ca 各原子的基态由满壳层组成，离子 Li^+, Na^+ 和 K^+ 也是如此．因此这些原子和离子的基态总是 S- 单态．

如所有的电子都在低能量的轨道上，则这些满壳层便具有特殊的"闭合"性质．下列元素就是这种情形：

He (两个 $1s$- 电子)，

Ne (两个 $1s$-，两个 $2s$- 和六个 $2p$- 电子)，

Ar (同上和两个 $3s$- 和六个 $3p$- 电子)．

这说明为什么这些元素不构成化合物．

在 Be 的情形(两个 $1s$- 和两个 $2s$- 电子)，头两个壳层全被填满，但是铍元素仍能形成化合物，因为两个 $2s$- 电子不如 He 中两个 $1s$- 电子束缚得那样紧．然而，如果由六个 $2p$- 电子组成的下一个壳层都被填满，则所有的电子被牢固地束缚住，所以 Ne 不能形成化合物．

周期系中惰性气体 He, Ne, Ar, … 之后是碱金属 Li, Na, K, …，它们都正好有一个"价电子"，这个价电子比别的电子束缚得松一些，因此容易分离出来．这就是一价离子 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ 和 Cs^+ 容易形成的原因．Li, Na, K 等

等的内层电子形成 $L=0$, $S=0$ 和 $J=0$ 的球对称的闭合壳层. 被这类闭合壳层包围的原子核,其行为多少类似于质子;因此碱金属的光谱是类氢光谱(参看图5).

碱金属之后的元素 Be, Mg, Ca 都有两个价电子. 正象氦光谱那样, 它们的光谱有一个单项系和一个三项系(图9).

由此可见, 泡利不相容原理解释了周期系前三列各元素的典型化学性质和光谱性质. 下一节我们将解释更复杂光谱的某些特征.

§31 原子的本征函数

我们首先考虑只有两个电子的原子或离子 (He 或 Li^+). 根据不相容原理,如交换两个电子的空间和自旋坐标,则本征函数必变号. 如只交换空间坐标,本征函数可以是对称的,此时它们必是自旋坐标的反对称函数. 另一方面,如果它们是空间坐标的反对称函数,则必是自旋坐标的对称函数.

略去轨道运动与自旋之间的相互作用, 可以得到较好的近似. 令

$$\psi(q_1,\ q_2)$$

是两个电子空间坐标 q_1 和 q_2 的对称的或反对称的本征函数. 函数 $\psi(q_1,\ q_2)$ 可乘以如下的任意自旋函数:

$$au_1v_1+bu_1v_2+cu_2v_1+du_2v_2, \tag{31.1}$$

此处 u_1, u_2 是第一个电子的矢量空间的基矢; v_1, v_2 是第二个电子的矢量空间的基矢. 如此式是反对称的, 其唯一可能是:

$$b(u_1v_2-u_2v_1).$$

此式在所有表示式 (31.1) 的四维空间中确定一个一维子空

间．所有的旋转都使这个子空间保持不变．因此它按表示 ρ_0 变换，即总自旋 S 为零．

另一方面，假如式(31.1)是对称的，其形式必如：

$$au_1v_1+b(u_1v_2+u_2v_1)+du_2v_2. \tag{31.2}$$

这些表示式构成三维子空间，它在旋转下也是不变的．基矢

$$u_1v_1,\quad u_1v_2+u_2v_1,\quad u_2v_2$$

是算符 L_z 的本征函数，本征值是：

$$m_s=1,\ 0,\ -1.$$

因此有表示 ρ_1，总自旋 $S=1$．从而得出最终结论：

如果无自旋的本征函数 $\psi(q_1,\ q_2)$ 是对称的，则自旋 S 为零，谱项属于单项系．如果 ψ 是反对称的，则自旋 S 为 1，谱项属于三项系．

这解释了 § 29 已经指出的事实，即氦光谱的对称本征函数属于单项，而反对称本征函数属于多重项．和这一情况相同的是周期系第二列的原子如 Be, Mg, Ca，它们恰好有两个价电子．在其每个原子的基态中，两个价电子都在最低的可能的 s- 态，电子自旋是反向的，因而总自旋为零．轨道角动量 L 也为零(因两电子均在 s- 态)，因此基态是 S- 单态．

多于两个价电子的情况较复杂一些．主要的问题是：如空间坐标或自旋坐标受到旋转或置换，本征函数将如何变换？

首先略去轨道-自旋相互作用，并将本征函数写成乘积：

$$\varphi_\alpha(q_1,\ \cdots,\ q_f)u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu \tag{31.3}$$

或是这些乘积的线性组合，φ_α 是无自旋原子的空间坐标的本征函数．在每个能级上，我们有四个线性变换的交换群作用在函数(31.3)上，即：

q 空间的旋转，

自旋-空间的旋转，

$q_1, \cdots, q_f$ 的置换，

$u, v, \cdots, w$ 的置换.

注意到不相容原理，我们必须研究这四个群如何作用到函数(31.3)上. 有两种研究方法.

第一种方法是：首先只讨论空间函数 $\varphi_a(q_1, \cdots, q_f)$，作用于它的群有两个：旋转和置换. 因为这两个群可对易，我们可以象§15中那样将本征函数排列在矩形中. 每一矩形的行都按旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的一个不可约表示 ρ_L 变换，而列则按置换群 $\mathscr{S}_f$ 的一个不可约表示 ρ_S 变换.

其次对 2^f 个自旋函数 $u_\lambda v_\mu \cdots w_\nu$ 进行同样的研究. 我们又可以构造一些矩形，每一矩形的行都按旋转群 $\mathscr{O}_3$ 的一个不可约表示 ρ_S 进行旋转变换，列都按置换群 $\mathscr{S}_f$ 的一个不可约表示 Δ' 进行变换. 作为例子，讨论两个电子($f=2$)的情形. 在这种情形下，恰好有两个矩形：

$$\boxed{u_1v_1, \quad u_1v_2+u_2v_1, \quad u_2v_2}$$

和

$$\boxed{u_1v_2-u_2v_1}$$

这类矩形仅有的一行按旋转群的表示 ρ_1 或 ρ_0 变换. 如果交换两个电子，第一个矩形的每一列保持不变，而第二个矩形仅有的一列改变符号.

下一步将第一和第二两步分别得到的空间函数 $\psi(q)$ 和自旋函数结合起来，并选择满足不相容原理的空间坐标和自旋坐标的函数. 必须经过空间和自旋坐标的置换使选出的函数反对称化. 现在如将矩形一列中的空间函数（按群 $\mathscr{S}_f$ 的表示 Δ 变换）乘以另一矩形一列中的自旋函数（按 Δ' 变换），则得到按乘积表示 $\Delta\times\Delta'$ 变换的一组乘积. 因此，问题成为：

这个乘积表示是否包含反对称表示 A 作为不可约成分？根据 § 14 证明的定理，这个问题等价于另一问题：乘积

$$\Delta\times\Delta'\times A$$

是否包含单位表示？这又等价于问题：$\Delta\times A$ 是否包含与 Δ' 对偶的表示 $\tilde{\Delta}'$ 作为不可约成分？

因为 Δ 是不可约的，A 是一维的，故表示 $\Delta\times A$ 是不可约的．因此只要 $\Delta\times A$ 等价于 $\tilde{\Delta}'$ 或与 Δ' 对偶，$\Delta\times A$ 就包含 $\tilde{\Delta}'$ 作为不可约成分．如果事实确实是如此，我们就可以用第一矩形的列号为 m_L 的任意列与第二矩形的列号为 m_S 的任意列构造空间和自旋坐标的反对称函数：

$$\psi(m_L,\ m_S).\tag{31.4}$$

这里 m_L 由 $-L$ 取到 $+L$，m_S 由 $-S$ 取到 $+S$．函数集合 (31.4) 如在 § 21 一样，在旋转作用下按表示：

$$\rho_L\times\rho_S=\sum\rho_J\quad(J=L+S,\ L+S-1,\ \cdots,\ |L-S|),$$

进行变换．

这个"第一种方法"由诺意曼和维格纳①应用于他们的以群表示为原子光谱分类的最早的著名论文中．

为了应用这个方法，要求对对称群的表示理论具有全面的知识：必须明显地算出表示 $\Delta\times A$ 和 Δ'，并决定它们是否相互对偶．物理工作者感到这种方法是非常困难的：他们不喜欢"群灾难"(group pest)．

然而存在另一种方法，它在"群灾难"出现之前就已经应用到特殊情形中．这个第二种方法是由斯莱特(J.C. Slater)②

① J. von Neumann and E. Wigner: Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons II and III. Zeitschr. f. Phys. **49**, p. 73 and **51**, p. 844 (1928).

② J. C. Slater: Phys. Rev. **34** (2), p. 1293 (1929).

系统地发展起来的. 它不用对称群的表示理论. 其原理如下:不分别讨论空间坐标和自旋坐标的置换,只讨论电子作为整体的置换 P,并且一开始就限于反对称的本征函数:

$$\Psi=\sum_{p}(\operatorname{sign} P)\cdot P\{\varphi(q_1,\ \cdots,\ q_f)u_{\lambda}v_{\mu}\cdots w_{\nu}\}. \quad (31.5)$$

q- 空间和自旋空间的旋转都使反对称本征函数变换成反对称本征函数. 因此在由函数 (31.5) 生成的线性空间中, 有由 q- 旋转和自旋旋转导出的两个线性变换的交换群. 因而又可以用 $(2L+1)(2S+1)$ 个函数 $\psi^{(m_L,m_s)}$ 构成矩形. 每个矩形的行按 ρ_L 进行 q- 旋转变换, 列则按 ρ_S 进行自旋旋转变换. 如将旋转 R 同时作用在空间坐标和自旋坐标,则函数 $\psi^{(m_L,m_s)}$ 的变换恰好跟乘积

$$\varphi^{(m_L)}\cdot\psi^{(m_s)}$$

的变换一样,即按表示

$$\rho_L\times\rho_S=\sum\rho_J=\rho_{L+S}+\rho_{L+S-1}+\cdots+\rho_{|L-S|}.$$

进行变换. 只要略去轨道运动与自旋之间的相互作用, $J=L+S,\ \cdots,\ |L-S|$ 的各单项便重合. 如果考虑相互作用, $2L+1$ 或 $2S+1$ 个多重项便可能分离.

从上面的研究中我们看到, 不相容原理绝不排除多重态的一部分: 整个多重态或被排除或被容许.

我们用斯莱特方法回答下列问题: 由处在各给定轨道上的电子能够得出什么类型的多重态?

开始时我们略去电子间的相互作用. 本征函数可以写成乘积:

$$\Psi_{\alpha}=\psi(k_1|q_1)\psi(k_2|q_2)\cdots\psi(k_f|q_f),$$

这里符号 k 代表三量子数$(n,\ l,\ m_l)$. 因此, 函数 Ψ_α 由它的乘积中出现的三量子数

$$k=(n,\ l,\ m_l)$$

所决定.为了得出求和式(31.5)中的一项,必须用积$u_\lambda v_\mu \cdots w_\nu$来乘$\Psi_\alpha$,这里每个下标$\lambda, \mu, \cdots$都可取1或2.我们也可用符号+和-代替数字1和2,即+代替$m_s=+\frac{1}{2}$,-代替$m_s=-\frac{1}{2}$.这些符号可以跟三量子数(n, l, m_l)结合,以便得到四量子数:

$$(n,\ l,\ m_l,\ +) \quad 或 \quad (n,\ l,\ m_l,\ -).$$

于是每个反对称本征函数(30.5)将被f个四量子数$(n, l, m_l, \pm)$所决定.例如,本征函数

$$\Psi=\sum_P(\operatorname{sign} P)\cdot P\{\psi(211|q_1)\psi(210|q_2)u_1v_2\} \quad (31.6)$$

可用下列符号表示:

$$(211+)(210-). \qquad (31.7)$$

因为函数Ψ可乘以-1,乘积中因子的顺序是无关紧要的,即符号

$$(210-)(211+)$$

表征原子的同一状态.两个相同的因子(n, l, m_l, m_s)是不会出现的,因为否则求和(31.6)式将是零.

现在假如给定了决定无自旋时单电子能级的二量子数(n, l),并假定每个m_l取$l, l-1, \cdots, -l$值,而每个m_s取+或-,我们便得到若干象(31.7)的符号,每一个决定一个Ψ函数.对于每一个这样的符号都可以求和:

$$M_L=\sum m_l \quad 和 \quad M_S=\sum m_s.$$

然后再列出二量子数(M_L, M_S)值的表.例如在三个$2p$-电子的情形,包含M_S正值的表的上半部列出如下.表的下半部可略去,因为改变M_L和M_S的符号即可由上半部得到下半部.

	M_L	M_S
(211+)(21 0+)(21−1+)	0	$\frac{3}{2}$
(211+)(21 0+)(21 1−)	2	$\frac{1}{2}$
(211+)(21 0+)(21 0−)	1	$\frac{1}{2}$
(211+)(21 0+)(21−1−)	0	$\frac{1}{2}$
(211+)(21−1+)(21 1−)	1	$\frac{1}{2}$
(211+)(21−1+)(21 0−)	0	$\frac{1}{2}$
(211+)(21−1+)(21−1−)	−1	$\frac{1}{2}$
(210+)(21−1+)(21 1−)	0	$\frac{1}{2}$
(210+)(21−1+)(21 0−)	−1	$\frac{1}{2}$
(210+)(21−1+)(21−1−)	−2	$\frac{1}{2}$

由二量子数(M_L, M_S)构成尽可能大的矩形，在每个矩形中 M_L 由 $+L$ 取到 $-L$, M_S 由 $+S$ 取到 $-S$. 由 M_S 的最大值 S 开始$\left(\text{在我们的情形, } S=\frac{3}{2}\right)$，并找出与此 M_S 值对应的 M_L 的最大值 L(在我们的情形，$L=0$). 由此最大值 L 开始，我们总可以找出与同一个 M_S 值对应的 M_L 值的整个序列:

$$L,\ L-1,\ \cdots,\ -L.$$

在我们的情形，此序列只包含 $M_L=0$，于是便得到第一个矩形:

$$\boxed{\begin{array}{ll} 0, & \frac{3}{2} \\ 0, & \frac{1}{2} \\ 0, & -\frac{1}{2} \\ 0, & -\frac{3}{2} \end{array}}$$

并给出 $L=0$ 和 $S=\frac{3}{2}$.

我们除去这些二量子数．在剩下的二量子数中，M_S 的最大值是 $S=\frac{1}{2}$．与 $M_S=\frac{1}{2}$ 对应的 M_L 最大值为 $L=2$. 这给出另一个矩形 $\left(L=2,\ S=\frac{1}{2}\right)$:

$$\boxed{\begin{array}{c} \left(2,\ \frac{1}{2}\right)\left(1,\ \frac{1}{2}\right)\left(0,\ \frac{1}{2}\right)\left(-1,\ \frac{1}{2}\right)\left(-2,\ \frac{1}{2}\right) \\ \left(2,\ -\frac{1}{2}\right)\left(1,\ -\frac{1}{2}\right)\left(0,\ -\frac{1}{2}\right)\left(-1,\ -\frac{1}{2}\right)\left(-2,\ -\frac{1}{2}\right) \end{array}}$$

除去这些二量子数．剩下的一个矩形 $\left(L=1,\ S=\frac{1}{2}\right)$ 为:

$$\boxed{\begin{array}{c} \left(1,\ \frac{1}{2}\right)\left(0,\ \frac{1}{2}\right)\left(-1,\ \frac{1}{2}\right) \\ \left(1,\ -\frac{1}{2}\right)\left(0,\ -\frac{1}{2}\right)\left(-1,\ -\frac{1}{2}\right) \end{array}}$$

因此三个 $2p$- 电子引起三个可能的项:

$$^4S\left(L=0,\ S=\frac{3}{2}\right) \quad \text{(读作: 四重 } S \text{ 项)},$$

$$^2D\left(L=2,\ S=\frac{1}{2}\right) \quad \text{(读作: 双重 } D \text{ 项)},$$

$$^2P\left(L=1,\ S=\frac{1}{2}\right)\quad（读作：双重 P 项）.$$

第一项 ^4S 有上标 $2S+1=4$，因为它属于四重项系统．谱项实际上不是四重项而是单项，因为 L 是零．其余的两项是双重项．

当然，主量子数的特殊值 $n=2$ 是无关紧要的．更一般地说，若二量子数 $(n,\ l)$ 相同的电子称为等效电子，则可以得出结论：

三个等效 p- 电子引起 ^4S, ^2D, ^2P 项．

用同样方法可以讨论一切可能的情况．两个电子情形的结论是：

1．对于两个非等效电子 $(n,\ l)$ 和 $(n',\ l')$，可以有 $L=l+l',\ l+l'-1,\ \cdots,\ |l-l'|$ 的单项和相同 L 值的三重项．单项 $(S=0)$ 的空间坐标是对称的，而三重项 $(S=1)$ 的空间坐标是反对称的．

2．对于两个等效电子 $(n,\ l)$ 只有

$$L=2l,\ 2l-2,\ \cdots,\ 0$$

的对称单项和

$$L=2l-1,\ 2l-3,\ \cdots,\ 1$$

的反对称三重项．

在直接写出全部本征函数时，这些结论是容易得到的．空间坐标为对称态，自旋坐标便是反对称态，并有如下的形式：

$$\varphi_\beta(q_1,\ q_2)\cdot(u_1v_2-u_2v_1).$$

反之，空间坐标是反对称的那些状态，自旋坐标则是对称的，它们按照早先的结论可以写成 $\varphi_\beta(q_1,\ q_2)$ 乘以

$$u_1v_1,\quad u_1v_2+u_2v_1,\quad u_2v_2.$$

对于两个以上电子，作为斯莱特方法的直接结果可以有

下列的普遍规则:

规则一 $m_l=l,\ l-1,\ \cdots,\ -l$ 和 $m_s=\pm\frac{1}{2}$ 的一切可能组合刚好各出现一次的满壳层$(n,\ l)$，在计算 M_L 和 M_S 的可能值时可以不必考虑.

【证明】 对这些 m_l 和 m_s 值有 $\sum m_l=0$ 和 $m_s=0$.

规则二 如在满壳层外有非等效电子的两个(或多个)集合，可以先把两集合分开讨论，对第一集合计算

$$\sum m_l=M'_L,\quad \sum m_s=M'_S,$$

同样对第二集合计算

$$\sum m_l=M''_L,\quad \sum m_s=M''_S.$$

二量子数$(M'_L,\ M'_S)$可以排列在$(2L'+1)(2S'+1)$个二量子数的每一矩形中，二量子数 M''_L, M''_S 排列在$(2L''+1)(2S''+1)$的矩形中. 于是对第一个电子集合得到某些二量子数$(L',\ S')$. 对第二个集合得到某些二量子数$(L'',\ S'')$. 最后每个 L' 与每个 L'' 构成总角量子数的序列:

$$L=L'+L'',\ L'+L''-1,\ \cdots,\ |L'-L''|.$$

每个 S' 与每个 S'' 构成自旋量子数序列:

$$S=S'+S'',\ S'+S''-1,\ \cdots,\ |S'-S''|.$$

【例】 氮原子(7 个电子)可能有什么谱项? 如 1*s*- 和 2*s*-轨道都被占满，在这些满壳层之外还有两个 2*p*- 电子和一个 3*s*- 电子.

两个 2*p*- 电子给出三个谱项:

$$^3P(L=1,\ S=1),$$
$$^1D(L=2,\ S=0),$$
$$^1S(L=0,\ S=0).$$

如这两个电子与 3*s*- 电子耦合，则得出四个谱项:

$$2p^23s\ ^4P\quad \left(L=1,\ S=1\frac{1}{2}\right),$$

$$2p^23s\ ^2P\quad \left(L=1,\ S=\frac{1}{2}\right),$$

$$2p^23s\ ^2D\quad \left(L=2,\ S=\frac{1}{2}\right),$$

$$2p^23s\ ^2S\quad \left(L=0,\ S=\frac{1}{2}\right).$$

按照这个普遍方法，只要知道等效电子可能的组合，就很容易写出整个原子一切可能的谱项. 等效的 s- 电子最大数目为 2. 等效的 p- 电子最大数目为 6，等等. 诸 s- 电子并不难分析，因为两个 s- 电子已构成闭壳层. 一个、两个或三个等效 p- 电子的情形已讨论过. 下面假定我们有四个 p- 电子. 写出获得闭合壳层所缺的两个符号，即可使写出四个符号 $(n,\ l,\ m_s,\ m_l)$ 的一切可能序列的工作得到简化. 也就是说：对一闭合壳层 $\sum m_l$ 和 $\sum m_s$ 总是零，于是对所缺的两个符号的求和 $\sum m_l$ 等于实际出现的对四个符号的求和，但正负号相反. 由此得出，四个等效 p- 电子的可能谱项 $(L,\ S)$ 与两个等效 p- 电子的情形正好相同.

显然，相似的讨论对所有情形均适用. 由此得出：

规则三 四个等效 p- 电子给出的谱项与两个等效 p- 电子的一样. 五个的与单个 p- 电子的一样. 同样，六个等效 d- 电子给出的谱项与四个的一样，七个的与三个的一样，八个的与两个的一样，九个的与单个 d- 电子的一样.

【例】 氧原子的基态属于何种类型？

如果使所有的八个电子依次地置于尽量低的状态，则得到符号：

$$1s^2\quad 2s^2\quad 2p^4.$$

除满壳层以外，有四个 $2p$- 电子. 可能的谱项与两个 p-电子的一样，即

$$^1S,\ ^3P,\ ^1D.$$

根据经验规则，最低的谱项是最高多重性的；在这里是三重 P 项. 于是基态的符号为：

$$1s^2\quad 2s^2\quad 2p^4\quad {}^3P.$$

量子数 $w=(-1)^{\sum l}$ 是 $+1$，因为 $\sum l$ 是 4（参照 § 21）.

想要较全面地讨论元素的谱项和光谱线，读者可参阅洪德 (F. Hund) 的经典著作：《元素的线光谱与周期系》(Linienspektren und periodisches System der Elemente, Berlin 1927).

§ 32 能量值计算

直到现在，电子间的相互作用都被略去. 这使我们得到正确的谱项类别，但是对于能量值却近似得不好. 用下述方法可以得到较好的近似. 对每个单电子来说，与其余电子的相互作用可以用原子核的屏蔽库伦场来代替. 计算屏蔽效果的一个良好方法是哈特利"自洽场方法"①. 屏蔽场对每个单电子的势由下列条件决定：如计算任意一个电子 (α 号) 的本征函数 $\varphi_\alpha(q)$，然后再计算除 β 号以外的所有电子的总电荷密度，即和：

$$-e\sum_{\alpha\neq\beta}\varphi_\alpha^*\varphi_\alpha,$$

则要求此电荷密度的势与原子核的势之和恰好给出与开始时相一致的势场. 满足此条件的势场称为"自洽场".

对半径为 r 的围绕原子核的球求平均电荷密度，在大多

① D. R. Hartree: Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, p. 89 (1928).

数情形下可使计算简化．这证明是一个相当好的近似，如此得出的势场是球对称的．

因此，用逐次近似法可使“自洽场”具有足够的精确度．在多数情况下，这些能量平均值能较好地与观测的谱项相符．因而可以认为哈特利本征函数之积：

$$\varphi(q)=\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\cdots\varphi_f(q_f) \tag{32.1}$$

可作为原子本征函数相当好的一级近似．

乘积(32.1)仅仅是：

$$(2l+1)(2l'+1)\cdots$$

个线性无关的乘积中的一个，这些乘积在一级近似下都属于相同的能量值．在旋转下这些函数 $\varphi(q)$ 按乘积表示：

$$\rho_l\times\rho_{l'}\times\cdots=\sum\rho_L$$

变换．在二级近似下，乘积空间的不可约子空间 $\mathscr{V}_L$ 可能分属于不同的能量值．必须用微扰理论来求这些能量值．计算可以如下进行．

与§31一样，首先作函数 $\varphi(q)$ 与自旋坐标任意函数的乘积：

$$\begin{aligned}&\varphi(q_1,\ \cdots,\ q_f)u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu\\&=\psi(nlm_lm_s|q_1,\ \sigma_1)\cdot\psi(n'l'm_l'm_s'|q_2,\ \sigma_2)\cdots.\end{aligned} \tag{32.2}$$

在一级近似下，所有这些乘积都属于相同的能量值．在这些乘积生成的线性空间中，我们构造反对称波函数

$$\begin{aligned}\Psi_a&=\sum_P(\operatorname{sign}P)\cdot P\{\varphi(q)u_\lambda v_\mu\cdots w_\mu\}\\&=\sum_P(\operatorname{sign}P)\cdot P\{\psi(nl\cdots|q_1\sigma_1)\psi(n'l'\cdots|q_2\sigma_2)\}\end{aligned}$$

的子空间 $\mathscr{V}$．每一个这类函数 Ψ_a 都由下列符号的组合所确定：

$$(nlm_lm_s)(n'l'm_l'm_s')\cdots,$$

属于不同组合的函数是正交的．因此函数 Ψ_α 构成子空间 $\mathscr{V}$ 的一组正交基．

现在将能量算符 H（有电子间相互作用，但无自旋-轨道和自旋-自旋相互作用）作用到波函数 Ψ_β 上．结果 $H\Psi_\beta$ 还是反对称的．在一切反对称函数的空间中我们取一组基，这组基由张成子空间 $\mathscr{V}$ 的函数 Ψ_α 和由属于子空间 $\mathscr{V}^\perp$（与 $\mathscr{V}$ 正交）的另一些函数 Ψ'_J 所组成．这样，$H\Psi_\beta$ 的展开式为：

$$H\Psi_\beta=\sum\Psi_\alpha h_{\alpha\beta}+\cdots,$$

$+\cdots$的各项属于 $\mathscr{V}^\perp$．根据微扰理论必须使矩阵 $(h_{\alpha\beta})$ 对角化．诸对角元素就是二级近似的各能量值．

由于有与 H 以及彼此之间可对易的四个算符，使矩阵 $(h_{\alpha\beta})$的对角化大大简化，这四个算符是：

$\mathscr{L}^2$，总轨道角动量的平方，其本征值为 $L(L+1)$，

L_z，z- 方向的轨道角动量，其本征值为 $M_L=\sum m_l$，

$\mathscr{S}^2$，自旋角动量的平方，其本征值为 $S(S+1)$，

S_z，z- 方向的自旋角动量，其本征值为 $M_S=\sum m_s$．

这四个算符可以跟 H 同时对角化，即可以求出作为 H，$\mathscr{L}^2$，L_z，$\mathscr{S}^2$ 和 S_z 的本征函数的新函数 Φ_α．

在不解高次久期方程时求这样的本征函数 Φ_α 的最简单步骤如下．首先注意到，L_z 和 S_z 对原始基函数 Ψ_α 已经是对角化的．每个 Ψ_α 是 L_z 的属于一定本征值 $\sum m_l$ 的、同时又是 S_z 的属于一定本征值 $\sum m_s$ 的本征函数．因此对于二量子数 $(M_L,\ M_S)$值，都可以收集到属于它的那些函数 Ψ_α．

其次，如 § 31 那样重新将一对$(M_L,\ M_S)$值排成矩形．在每一个矩形中，M_L 由 L 取到 $-L$，M_S 由 S 取到 $-S$．每一个矩形对应于 $\mathscr{L}^2$ 的一个本征值 $L(L+1)$和 $\mathscr{S}^2$ 的一个本征

值 $S(S+1)$. 如果需要的话，可用 § 21 的方法，即用克莱勃施-戈登级数计算本征函数. 但正如我们立即要看到的，在大多数情况下，没有多大必要去计算它们.

在大多数情形下，对于给定的每一组量子数(L, S, M_L, M_S)，只有一个本征函数 Φ. 在这种情形下，甚至不必要解久期方程. 我们只要计算任意状态 Φ_α 的能量平均值:

$$\langle\Phi_\alpha, H\Phi_\alpha\rangle=\int\Phi_\alpha^* H\Phi_\alpha dV=E_\alpha,$$

式中要对空间坐标求积分，并对自旋坐标求和，这样就得到二级近似的能量值 E_α. 在特殊情况下，则必须求解二次久期方程.

求迹可以使计算更简化. 矩阵 A 的迹

$$T(A)=\sum a_{kk}$$

与基矢的选择无关. 因此如果把属于一对给定值

$$M_L=\sum m_l,\quad M_S=\sum m_s$$

的全部本征函数 Ψ_β 都收集起来，则对角元素

$$h_{\beta\beta}=\langle\Psi_\beta, H\Psi_\beta\rangle$$

之和等于属于同一组 M_L 和 M_S 值的对角元素

$$\langle\Phi_\alpha, H\Phi_\alpha\rangle=E_\alpha$$

之和. 因此，在大多数情况下，计算矩阵 H 的诸对角元素 $h_{\beta\beta}$ 就完全够了.

关于计算的细节建议参阅 174 页脚注中引的斯莱特的论文.

§ 33 纯自旋函数及其在旋转和置换下的变换

在 § 31 和 § 32 中，我们曾用斯莱特方法确定原子可能的谱项. 这个方法有两个问题有待解决，即：如不考虑自旋，本

征函数 $\varphi(q)$ 在置换下将如何变换？以及，如果需要得到对一切坐标反对称的函数 Ψ，这些函数 $\varphi(q)$ 应当乘以什么样的自旋函数？

为了回答这些问题，必须用 § 31 讲过的"第一种方法"，即必须分别研究空间函数和自旋函数的变换. 如空间函数 $\varphi(q)$ 的集合按置换群 $\mathscr{S}_f$ 的表示 Δ 进行变换，又如它们乘以按表示 Δ' 进行变换的自旋函数，则我们在 § 31 求得的条件是 Δ' 必须与 $\Delta\times A$ 对偶，这里 A 是 $\mathscr{S}_f$ 的反对称表示. 正如将要看到的，与 Δ' 对偶的表示就是 Δ' 自身，于是 Δ 与 Δ' 之间必要的关系式也可写成：

$$\Delta\times A\sim\Delta' \quad (\sim \text{代表等价}),$$

或两侧乘以 A 而成：

$$\Delta\sim\Delta'\times A. \tag{33.1}$$

因此，一旦知道了 Δ'，也就知道了 Δ. 现在进而确定 Δ'，结果 Δ' 完全由自旋量子数 S 所决定.

一切自旋函数全是下列 2^f 个乘积的线性组合：

$$u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu \quad (\lambda,\ \mu,\ \cdots=1,\ 2). \tag{33.2}$$

它们构成 2^f-维矢量空间 $\mathscr{W}$，有两个群作用于此空间上：第一个是字母 $u,\ v,\ \cdots,\ w$ 的置换群，第二个是 $u_\lambda,\ v_\mu,\ \cdots,\ w_\nu$ 的共同幺正变换群. 因此在 $\mathscr{W}$ 内有置换群的表示 π 和幺正群 SU(2) 的表示 δ. 两个表示可对易，因此不可约子空间的基矢可以排列在矩形内

$$\boxed{\begin{matrix} v_{11} & \cdots & v_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{k1} & \cdots & v_{km} \end{matrix}}$$

使得每个矩形的行按 $\mathscr{S}_f$ 的一个不可约表示进行变换，而列

则按 SU(2) 的一个不可约表示 ρ_s 进行变换.

作为例子，考虑 $f=2$ 的情形. $\mathscr{S}_2$ 只有两个不可约表示：对称表示和反对称表示. 有 u_λ 和 v_μ 的三个对称双线性函数和一个反对称函数，即：

$$\boxed{\begin{array}{c} u_1v_1 \\ u_1v_2+u_2v_1 \\ u_2v_2 \end{array}} \quad \text{和} \quad \boxed{u_1v_2-u_2v_1}$$

在群 SU(2) 作用下，三个对称函数按 ρ_1 变换，反对称函数按 ρ_0 变换. 于是对于自旋量子数 S 的每一数值，正好有一个矩形和一个表示 $\varDelta'$，即对 $S=1$ 是对称的，对 $S=0$ 是反对称的.

对任意的 f 值也有相同的事实. 这是下述主定理的结果：

所有与表示矩阵对易的矩阵，都是表示 δ 的矩阵的线性组合.

【证】 假定把矢量空间 $\mathscr{V}$ 变成自身的线性变换由下式给出：

$$Tu_\lambda v_\mu\cdots w_\nu=\sum c_{\lambda'\lambda,\,\mu'\mu,\,\cdots,\,\nu'\nu}u_{\lambda'}v_{\mu'}\cdots w_{\nu'}. \tag{33.3}$$

现在假如 T 与字母 $u, v, \cdots, w$ 的一切置换是交换的，这就意味着如果下标为 $\lambda'\lambda, \cdots, \nu'\nu$ 的各对受到任意置换，系数 $c_{\lambda'\lambda,\,\mu'\mu,\,\cdots,\,\nu'\nu}$ 保持不变.

为了简化符号，用 l 代替一对 $\lambda'\lambda$，m 代替 $\mu'\mu$，等等. 这样，$c_{l,\,m,\,\cdots,\,n}$ 对一切下标必须是对称的：

$$c_{lm\cdots n}=c_{ml\cdots n}=\text{等等}.$$

表示 δ 由下列幺正变换诱导出的一切线性变换所组成：

$$u'_\lambda=\sum u_{\lambda'}c_{\lambda'\lambda};\quad v'_\mu=\sum v_{\mu'}c_{\mu'\mu};\ \cdots$$

其中 $\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta^* & \alpha^* \end{pmatrix}$ 和 $\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = 1$.

由此得出，乘积 $u_\lambda v_\mu \cdots$ 的变换如下：

$$u'_\lambda v'_\mu \cdots w'_\nu = \sum u_{\lambda'} v_{\mu'} \cdots w_{\nu'} c_{\lambda'\lambda} c_{\mu'\mu} \cdots c_{\nu'\nu}.$$

这些变换的系数是：

$$c_{\lambda'\lambda,\, \mu'\mu,\, \cdots,\, \nu'\nu} = c_{\lambda'\lambda} c_{\mu'\mu} \cdots c_{\nu'\nu},$$

或用简化符号：

$$c_{lm\cdots n} = c_l c_m \cdots c_n. \tag{33.4}$$

必须证明，所有的对称张量 $c_{lm\cdots n}$ 都是特殊张量 (33.4) 的线性组合，或者说，对特殊张量 (33.4) 成立的所有线性方程

$$\sum \gamma_{lm\cdots n} c_{lm\cdots n} = 0 \tag{33.5}$$

对任意的对称张量 $c_{lm\cdots n}$ 也成立.

令

$$\begin{aligned} c_{11} &= \alpha = a_1 + i a_2, \quad c_{12} = \beta = a_3 + i a_4, \\ c_{22} &= \alpha^* = a_1 - i a_2, \quad c_{21} = -\beta^* = -a_3 + i a_4. \end{aligned} \tag{33.6}$$

假如方程

$$\sum \gamma_{lm\cdots n} c_l c_m \cdots c_n = 0 \tag{33.7}$$

对所有 $c_l = c_{\lambda'\lambda}$ 都成立，可以将(33.6)代入此方程，于是得出一个对所有实数 a_1, a_2, a_3, a_4 都成立的方程，而

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 1.$$

因为方程(33.7)是齐次的，若所有的 a_k 都乘以一个相同的实因子 ρ，则此式仍然成立，因此方程对 a_1, a_2, a_3, a_4 是恒等式. 由于 c_{ij} 都是 a_k 的线性函数，反之亦然，因此方程(33.7)对 c_{ij} 是恒等式，即此方程中所有的系数均为零. (33.7)中任意乘积 $c_l c_m \cdots c_n$ 的总的系数，即由一个 $\gamma_{lm\cdots n}$ 经置换下标 $lm\cdots n$ 而得到的全部系数 $\gamma_{lm\cdots n}$ 之和，等于 (33.5) 中 $c_{lm\cdots n}$ 的

总的系数. 因此这些总的系数均为零, 即(33.5)对所有的对称张量 $c_{lm\cdots n}$ 均成立. 这正好是我们所要证明的.

刚刚证明过的主定理不但对幺正群 SU(2), 而且对特殊线性群 SL(2) 和一般线性群 GL(2) 都成立, 也不论系数是实的或是复的. 对 SL(2) 和 GL(2) 的证明比对 SU(2) 更简单, 因为在 SL(2) 和 GL(2) 时不需要从复数 c_{ij} 到实数 a_k 的过渡.

主定理也可以推广到 SL(n)群和 GL(n)群. 证明完全与 $n=2$ 时一样.

主定理对 SU(n)也成立, 只是证明略为复杂. 要点在于从 (33.7) 向 (33.5) 的过渡. 我们需要证明的是: 如果方程 (33.7) 对所有幺正矩阵 ($c_{\lambda'\lambda}$) 成立, 则对所有矩阵($c_{\lambda'\lambda}$)成立, 即对 $c_l=c_{\lambda'\lambda}$ 是恒等式. 证明需要利用 SU(n) 群的无穷小变换. 这里我只提供证明的主要方法, 而把细节留给读者.

我们知道一切幺正矩阵 C 都可化为对角型:

$$C=Q^{-1}\begin{pmatrix}e^{i\alpha} & & \\ & e^{i\beta} & \\ & & \ddots\end{pmatrix}Q^{l}=Q^{-1}e^{iA}Q=e^{iQ^{-1}AQ}=e^{iB},$$

这里 Q 是幺正的, 而 A 和 B 是自轭的. 反之, 每一个矩阵 e^{iB} 是幺正的, 这里 B 是自轭的. 将 $C=\exp(iB)$ 代入(33.5), 得出一个对所有自轭矩阵 B 都成立的方程. 由此得出, 方程对一切 B 都成立, 进而得出结论: (33.7)对于 $c_l=c_{\lambda'\lambda}$ 是恒等式. 这个证明法韦尔称之为"幺正诀窍"(unitary trick). 此诀窍的思想在于从 SL(n) 的表示理论过渡到 SU(n) 的表示理论, 反之亦然.

还有一个运用幺正诀窍的例子. 大家知道, SU(n)所有的连续表示都是幺正的, 从而是完全可约的. 韦尔由此得出

SL(n)所有的连续表示是完全可约的．参阅 H. Weyl: Math. Zeitschr. **23** (1925), p. 271.

我们现在回到张量空间 $\mathscr{W}$，即所有多重线性型：

$$\sum c_{\lambda\mu\cdots\nu}u_\lambda v_\mu\cdots w_\nu$$

的空间．无论我们考虑的是 $n=2$ 的情形(原子中电子的自旋波函数的情形)或是普遍情形；也无论是幺正群 SU(n) 或是特殊线性群 SL(n) 或是一般线性群 GL(n)，这些都是无关紧要的．在任何情况下，我们有置换群 $\mathscr{S}_f$ 的表示 π 和群 SU(n) 或 SL(n) 或 GL(n) 的表示 δ．主定理断言，与 π 矩阵交换的一切矩阵集合 σ，恰好是 δ 矩阵的一切线性组合的集合．因此，如果任意的子空间 $\mathscr{V}$ 在 σ 作用下是不变的，那么在 δ 作用下也是不变的，反之亦然．如果子空间在 σ 作用下是不可约的，那么在 δ 作用下也是不可约的．如果两个子空间对于 σ 是等价的，则它们对于 δ 也是等价的．反之亦然．

利用 § 15 的定理，容易构成集合 σ．$\mathscr{S}_f$ 的表示 π 是完全可约的，因而空间 $\mathscr{W}$ 是不可约子空间的直和．令诸矢量

$$v_{11},\ \cdots,\ v_{1m}$$

构成该子空间 $\mathscr{V}_1$ 的基，并令

$$v_{21},\ \cdots,\ v_{2m}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$v_{k1},\ \cdots,\ v_{km}$$

是与 $\mathscr{V}_1$ 等价的各不可约子空间 $\mathscr{V}_2, \cdots, \mathscr{V}_k$ 的基矢．于是得到基矢的矩形：

$$\boxed{\begin{matrix} v_{11}, & \cdots, & v_{1m} \\ \vdots & & \\ v_{k1}, & \cdots, & v_{km} \end{matrix}} \tag{33.8}$$

在$\mathscr{S}_f$作用下矩形的各行按$\mathscr{S}_f$的同一个不可约表示Δ'进行变换. 根据§15,与π可对易的变换σ的集合,可用完全任意的方式变换矩形(33.8)的任意列,别的列也按同样方式交换. 对别的矩形也是如此.

由此得出,象(33.8)那样矩形的每一列,都定义一个$\mathscr{W}$的相对于σ因而也相对于δ的不可约子空间. 同一矩形(33.8)的别的列定义等价的不可约子空间. 同样情形对别的矩形也成立. 因此每个矩形恰好产生SU(n)或SL(n)或GL(n)(依情况而定)的一个不可约表示,不同的矩形产生不等价的表示. 正因为如此,在π中所包含的$\mathscr{S}_f$的不等价表示Δ',与在δ中所包含的SU(n)或SL(n)或GL(n)的不等价不可约表示ρ'是一样多的. 对每一个Δ',恰好有一个矩形和一个ρ'.

在SU(2)的特殊情况下,由§19和§20知道,表示ρ'恰好是$2S+1$维的表示ρ_s. 因为我们恰好有f个电子,每个电子的自旋是1/2,总自旋S是下述数值中的一个:

$$S=\frac{f}{2}-g,$$

这里g是小于或等于$\frac{f}{2}$的整数. 由此得出结论:

每个$S=\frac{f}{2}-g$值恰好对应一个在表示π中$\mathscr{S}_f$的表示Δ'_S,不等价的表示Δ'_S对应不同的S值.

我们现在明确写出构成矩形的各矢量v_{ij}. 为此必须略微改变一下记号. 代替$u, v, \cdots, w$,用字母:

$$u,\ v,\ w,\ \cdots,\ p,\ q,\ r,\ s,\ t$$

代表协变量对,如u_1, u_2等直到t_1, t_2. 我们用x_1, x_2代表变量的逆变对,在SU(2)或SL(2)作用下,它的变换使

$$u_1x_1+u_2x_2$$

保持不变. 用所有这些变量构成一个多项式整环:

$$\mathfrak{C}(u_1,\ u_2;\ v_1,\ v_2;\ \cdots;\ t_1,\ t_2;\ x_1,\ x_2).$$

与§21相类似，现在用 g 个 $u_1v_2-u_2v_1$ 形的不变因子以及 $f-2g$ 个 $r_1x_1+r_2x_2$ 形的不变因子构成不变乘积:

$$B=(u_1v_2-u_2v_1)\cdots(p_1q_2-p_2q_1)(r_1x_1+r_2x_2)\cdots(t_1x_1+t_2x_2). \tag{33.9}$$

数 g 可在0和 $\frac{f}{2}$ 之间任意选择，差 $f-2g$ 恰好是 $2S$. 在(33.9)的展开式中，诸单项式:

$$X_S^M=\frac{x_1^{S+M}x_2^{S-M}}{\sqrt{(S+M)!(S-M)!}}$$

应乘以一定的系数 W_S^M，后者是 $u,\ v,\ \cdots,\ r,\ \cdots,\ t$ 的多重线性型. 正如在§21中那样，应证明 W_S^M 在SU(2)作用下是按表示 ρ_S 进行变换的. 因此可以取 X_S^M 作为矩形的一个列. 该矩形别的列可以通过字母 $u,\ v,\ \cdots,\ t$ 的置换从第一列得到. 只要在矩形的任意一行中出现线性无关的矢量，字母置换就应进行下去.

【例】 设 f 为3. 在由 $u_\lambda v_\mu w_\nu$ 乘积所生成的8维空间中可以构成下列矩形:

$S=\frac{3}{2}$:

$\sqrt{3}\cdot u_1v_1w_1$
$u_1v_1w_2+u_1v_2w_1+u_2v_1w_1$
$u_1v_2w_2+u_2v_1w_2+u_2v_2w_1$
$\sqrt{3}\cdot u_2v_2w_2$

$S=\frac{1}{2}$:

$(u_1v_2-u_2v_1)w_1$	$(u_1v_2-u_2v_1)v_1$
$(u_1v_2-u_2v_1)w_2$	$(u_1w_2-u_2w_1)v_1$

自旋函数 W_S^M，即式(33.9)的系数，有下列特点：它们对开始的 g 对电子是反对称的，而对其余 $f-2g$ 个电子是对称的。在矢量图中，开始 g 对自旋矢量相互零化（例如 u_1v_2 是自旋函数，其中第一个自旋向上，第二个自旋向下），而剩余的 $f-2g$ 个电子自旋平行（在乘积 $r_1s_1\cdots t_1$ 中自旋向上，$r_2s_2\cdots t_2$ 中向下）。于是总自旋是：

$$S=\frac{1}{2}(f-2g)=\frac{f}{2}-g,$$

根据普遍理论它正应如此。

我们对不可约表示 Δ_S 的构造，蕴涵着这些表示的矩阵元是有理数。在 §34 将看到，同样的事实不仅对表示 Δ_S，也对对称群的一切不可约表示 Δ' 成立。由此得出，$\mathscr{S}_f$ 的不可约表示等于它们的复共轭表示 Δ'^*。表示 Δ' 都是幺正的，因此复共轭表示 Δ'^* 与对偶表示 $\tilde{\Delta}'$ 等价。从而 Δ' 与 $\tilde{\Delta}'$ 等价，§31 导出的关系式

$$\Delta\times A\sim\tilde{\Delta}'$$

简化成

$$\Delta\times A\sim\Delta',$$

它也可写成如(33.1)的形式：

$$\Delta\sim\Delta'\times A. \qquad (33.10)$$

§34 对称群 $\mathscr{S}_n$ 的表示

本节转载自我的著作《代数》II，§110。这里给出的证明完全根据冯·诺意曼，其理论是弗罗贝尼斯 (G. Frobenius) (1903) 首先发展的。

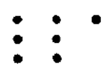
我们考虑 n 个数码 1, 2, ⋯, n 的置换群 $\mathscr{S}_n$，并且例如在全部代数数域 Ω 中寻找群的绝对不可约表示。结果得出这些表示是有理的，即在有理数域 $\mathbb{Q}$ 中。

我们从群环 $\mathscr{R}=s_1\Omega+\cdots+s_{n!}\Omega$ 出发，并考虑它的左理想. 每一这样的左理想都是极小左理想的直和；这些理想提供不可约表示. 因为每一左理想都是由一个幂等元生成的，我们首先寻找幂等元.

我们按任意的顺序把数码 1, 2, …, n 逐次排成 h 行（h 是任意的），使得在第 ν 行有 α_ν 个数并满足条件：

$$\begin{cases}\alpha_1\geqslant\alpha_2\geqslant\cdots\geqslant\alpha_h,\\ \sum\limits_{\nu=1}^{h}\alpha_\nu=n.\end{cases}\tag{34.1}$$

依次写下 h 行中每行的第一个元素，同样写下每行的第二个元素，依此类推. 下面的图式可作为例子，其中的点代表数码：



$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)=(3, 2, 2)$； $n=7$.

数码 1, 2, …, n 的这种排列称为 Σ_α 图示. 下标 α 代表序列 $(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_h)$. 各可能的下标依下列惯例编序：$\alpha>\beta$，如果第一个不为零的差 $\alpha_\nu-\beta_\nu$ 为正时. 例如当 $n=5$,

$$(5)>(4, 1)>(3, 2)>(3, 1, 1)>(2, 2, 1)$$
$$>(2, 1, 1, 1)>(1, 1, 1, 1, 1).$$

当给定一个 Σ_α 图示时，我们用 p 标记所有那样的置换，它们在图中各行内置换数码，但保持各行本身不变. 同样用 q 标记那样的置换，它们只在图中各列内置换数码. 对每个确定的 q，符号 σ_q 代表数字 $+1$ 或 -1，视 q 是偶置换或奇置换而定. 如果 s 是任意置换，用 $s\Sigma_\alpha$ 代表 Σ_α 图示被置换 s 变换所得到的图示. 容易看出，如 q 使 Σ_α 的各列保持不变，则 sqs^{-1} 将使 $s\Sigma_\alpha$ 的各列保持不变，反之亦然. 最后，对每一确定的 Σ_α，（在群环 $\mathscr{R}$ 内）令：

$$S_\alpha=\sum_p p,$$

$$A_\alpha = \sum_q q\sigma_q.$$

容易检证下列规则：

$$pS_\alpha = S_\alpha p = S_\alpha, \tag{34.2}$$

$$A_\alpha q\sigma_q = qA_\alpha\sigma_q = A_\alpha. \tag{34.3}$$

由 (34.2) 和 (34.3) 得出，S_α 和 A_α 乘一因子 f_α 之后是幂等的．S_α 和 A_α 的进一步的代数性质可由下述组合引理得出．

引理 令 Σ_α 和 Σ_β 是上述类型的两个图示，并令 $\alpha \geqslant \beta$．如果在 Σ_β 中同一列内出现的两个数码，在 Σ_α 中的无论哪一行内都不同时出现，则 $\alpha = \beta$，并且 Σ_α 图示经一形如 pq 的置换可变成 Σ_β 图示：

$$pq\,\Sigma_\alpha = \Sigma_\beta.$$

(这里 p 和 q 是对 Σ_α 而言的；即 p 使 Σ_α 的行不变，q 使 Σ_α 的列不变.)

【证】 $\alpha \geqslant \beta$ 蕴涵着 $\alpha_1 \geqslant \beta_1$．在 Σ_α 的第一行内有 α_1 个数码．如果这些数码都是在 Σ_β 中不同的列，那么 Σ_β 至少要有 α_1 个列．由此得出，$\alpha_1 \leqslant \beta_1$，从而 $\alpha_1 = \beta_1$．经过一个使 Σ_β 的各列保持不变的置换 q_1'，可使这些数码全部都进入 Σ_β 的第一行内．

再有，$\alpha \geqslant \beta$ 蕴涵着 $\alpha_2 \geqslant \beta_2$．在 Σ_α 的第二行内有 α_2 个数码．如果它们都是在 $q_1'\Sigma_\beta$ 中不同的列，那么，$q_1'\Sigma_\beta$ 除掉第一行后至少应有 α_2 个列．这蕴涵着 $\alpha_2 \leqslant \beta_2$，从而 $\alpha_2 = \beta_2$．经过一个使 $q_1'\Sigma_\beta$ 的各列以及它的第一行不变的置换，可使这些数码全部进入 Σ_β 的第二行内．

如此继续下去，最终得到一个 $q'\Sigma_\beta = q_h'\cdots q_2'q_1'\Sigma_\beta$ 图示，它的各行与 Σ_α 的各行相一致．因此可用一置换 p 将 Σ_α 变成 $q'\Sigma_\beta$：

$$q'\Sigma_\beta = p\Sigma_\alpha.$$

置换 $q'=q'_h\cdots q'_2q'_1$ 使 $\sum_\beta$ 的各列保持不变，因而也使 $q'\sum_\beta=p\sum_\alpha$ 的各列保持不变．对适当的 q，即有

$$q'=pq^{-1}p^{-1},$$

从而

$$pq^{-1}p^{-1}\sum_\beta=p\sum_\alpha,$$

$$\sum_\beta=pq\sum_\alpha,$$

证毕．

组合引理首先蕴涵着：

$$A_\beta S_\alpha=0 \quad (\text{对于 } \alpha>\beta). \tag{34.4}$$

因为如果 $\alpha>\beta$，根据引理必有一对数码，它们出现在 $\sum_\alpha$ 的一行和 $\sum_\beta$ 的一列内．如 t 是交换这对数码的对换，则由(34.2)和(34.3)，

$$A_\beta S_\alpha=A_\beta tt^{-1}S_\alpha=-A_\beta S_\alpha,$$

由此即得(34.4)．

同理，$$S_\alpha A_\beta=0 \quad (\text{对于 } \alpha>\beta).$$

现在 A_β 的一切变换也被 S_α 所零化：

$$S_\alpha sA_\beta s^{-1}=0 \quad (\text{对于 } \alpha>\beta);$$

因为 $sA_\beta s^{-1}$ 仍旧是属于已置换的 $s\sum_\beta$ 图示中的一个 A_β．将它乘以 $s\Omega$ 并对 $\mathscr{G}$ 中所有的 s 求和，结果得：

$$S_\alpha(\sum s\Omega)A_\beta=(0)$$

或

$$S_\alpha\mathscr{R}A_\beta=(0) \quad (\alpha>\beta). \tag{34.5}$$

因此 $\beta<\alpha$ 的左理想 $\mathscr{R}A_\beta$ 被 S_α 所零化；这表明，在由 $\mathscr{R}A_\beta$ 所给出的表示中，S_α 被映成零．另一方面，$S_\alpha A_\alpha\neq0$，因为在乘积 $S_\alpha A_\alpha$ 中，单位元素的系数不为零． 因此在由 $\mathscr{R}A_\alpha$ 所给出的表示中，S_α 不被映成零；因而这个表示至少包含一个不出现在任何 $\mathscr{R}A_\beta(\beta<\alpha)$ 内的不可约成分． 下面将要明确地决定这个不可约成分．

由(34.2)和(34.3)，元素 $S_\alpha A_\alpha=\sum_p\sum_q pq\sigma_q$ 具有性质：

$$pS_\alpha A_\alpha q\sigma_q = S_\alpha A_\alpha.$$

现在我们证明,除差一因子外, $S_\alpha A_\alpha$ 是具此性质的唯一元素.

我们证明: 如 $\mathscr{R}$ 的一个元素 a 对所有的 p 和 q 都具有性质

$$paq\sigma_q = a, \tag{34.6}$$

则 a 必有形式 $(S_\alpha A_\alpha)\cdot\gamma$.

【证】 设:

$$a = \sum_s s\gamma_s \quad (\gamma_s \in \Omega). \tag{34.7}$$

将(34.7)代入(34.6)中,得:

$$\sum_s s\gamma_s = \sum_s psq\sigma_q\gamma_s. \tag{34.8}$$

左侧只有一个带 pq 的项, 即 $pq\gamma_{pq}$, 右侧也只有一个带 pq 的项, 即 $s=1$ 的项. 比较系数得:

$$\gamma_{pq} = \sigma_q\gamma_1.$$

现在我们选出一个不具有 pq 形式的 s. 这时 $s\sum_\alpha$ 不同于所有 $pq\sum_\alpha$, 因而根据组合引理必有两个数码 i, j, 它们在 $\sum_\alpha$ 中的一行内并且也在 $s\sum_\alpha$ 中的一列内出现. 如 t 是这两个数码的对换, $t=(jk)$, 则 $t'=s^{-1}ts$ 只交换数码 $s^{-1}j$ 和 $s^{-1}k$, 而这两个数码在 $s^{-1}s\sum_\alpha = \sum_\alpha$ 中是出现在同一列的. 因此 t 是 p 型的置换, 而 t' 是 q 型的置换. 因而在 (34.8) 中, 我们可以设 $p=t$ 和 $q=t'$; 所以对这个特殊的 s, 有:

$$psq = tss^{-1}ts = s,$$

$$\sigma_q = -1.$$

比较(34)左右两侧的 s 项,即得:

$$\gamma_s = -\gamma_s, \quad \gamma_s = 0.$$

故在(34.7)中只出现 $s=pq$, $\gamma_s=\sigma_q\gamma_1$ 的各项,从而:

$$a = \sum_{p,q} pq\sigma_q\gamma_1 = (S_\alpha A_\alpha)\gamma_1,$$

证毕.

由以上证明立即得出，对 $\mathscr{R}$ 的每一个元素 b，元素 $S_\alpha bA_\alpha$ 具有形式$(S_\alpha A_\alpha)\gamma$，因为对于每个 p 和每个 q，

$$pS_\alpha bA_\alpha q\sigma_q=S_\alpha bA_\alpha.$$

故有

$$S_\alpha\mathscr{R}A_\alpha\subseteqq(S_\alpha A_\alpha)\Omega.$$

设 $S_\alpha A_\alpha=I_\alpha$，则得：

$$I_\alpha\mathscr{R}I_\alpha\subseteqq S_\alpha\mathscr{R}A_\alpha\subseteqq I_\alpha\Omega. \qquad (34.9)$$

现在我们断定，$\mathscr{R}I_\alpha$ 是一个极小左理想. 事实上，如 l 是 $\mathscr{R}I_\alpha$ 的一个子理想，则由(34.9)可得：

$$I_\alpha l\subseteqq I_\alpha\Omega,$$

因为 $I_\alpha\Omega$ 是一个极小的 Ω- 模，故必有：

$$I_\alpha l=I_\alpha\Omega \quad 或 \quad I_\alpha l=(0).$$

在第一种情形，有 $\mathscr{R}I_\alpha=\mathscr{R}I_\alpha\Omega\subseteqq\mathscr{R}I_\alpha l\subseteqq l$，因而 $l=\mathscr{R}I_\alpha$. 在第二种情形，有 $l^2\subseteqq\mathscr{R}I_\alpha l=(0)$，因而 $l=(0)$，因为除(0)外没有幂零理想.

对 $\alpha>\beta$，极小左理想 $\mathscr{R}I_\alpha$ 和 $\mathscr{R}I_\beta$ 不是算符-同构. 对 $\alpha>\beta$，由(34.5)，

$$S_\alpha\mathscr{R}I_\beta=S_\alpha\mathscr{R}S_\beta A_\beta\subseteqq S_\alpha\mathscr{R}A_\beta=(0),$$

因此对 $\mathscr{R}I_\beta$ 的任意一个 a'，

$$S_\alpha a'=0.$$

如果 $\mathscr{R}I_\alpha\cong\mathscr{R}I_\beta$，则对 $\mathscr{R}I_\alpha$ 的任意一个 a，

$$S_\alpha a=0.$$

可是，这对 $a=I_\alpha=S_\alpha A_\alpha$ 是不成立的，因为 $S_\alpha^2A_\alpha=f_\alpha S_\alpha A_\alpha\neq0$.

每个左理想 $\mathscr{R}I_\alpha$ 给出一个不可约表示 ρ_α，根据上面所述，对不同的 α 这些表示互不等价.

这样找到的表示 ρ_α 的个数等于 (34.1) 解的个数. 这个

数同时也是共轭置换类的个数；因为每一共轭置换类都是由一切可分解成有确定长度 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_h$ 的循环的诸元素所组成，而这些长度可按条件(34.1)编序．然而，因为一切不等价不可约表示的个数是由共轭置换类的个数给出的，由此得出，在等价意义下，表示 ρ_α 耗尽了对称群 $\mathscr{S}_n$ 的一切不可约表示．

第 六 章

分 子 光 谱

§ 35 分子的量子数

分子在一级近似下可以认为是 f 个电子的体系，这些电子在空间不动的原子核周围运动．我们只限于讨论双原子组成的分子并且略去自旋．可以假定各原子核位于 z 轴上，距公共重心的距离分别是 $\beta' r$ 和 $\beta'' r$，这里 r 是原子核间的距离，而

$$\beta' = \frac{M''}{M'+M''}, \ \beta'' = \frac{M'}{M'+M''},$$

其中 M' 和 M'' 分别是两原子核的质量．

电子在两个不动原子核场中的本征值问题在轴旋转-反射群 $\mathscr{R}_2$ 下保持不变．在 § 12 (例 3) 中已经确定了此 $\mathscr{R}_2$ 群的表示．结果可以概述如下：本征函数 $(\varphi_\Lambda, \varphi_{-\Lambda})$ 成对出现，这里 $\Lambda=0, 1, 2, \cdots$ 是轴量子数．绕 z-轴转动 γ 角时，函数 φ_Λ 乘以 $e^{-i\Lambda\gamma}$，$\varphi_{-\Lambda}$ 则乘以 $e^{i\Lambda\gamma}$．在 $\Lambda=0$ 的情况，有两种本征函数 φ_0^+ 和 φ_0^-，它们在反射 s_y 下分别乘以 $+1$ 和 -1．在这些情况下，我们将分别写作 $\Lambda=0^+$ 或 $\Lambda=0^-$．群 $\mathscr{R}_2$ 的相应表示称为 ρ_0^+ 和 ρ_0^-．在 $\Lambda>0$ 的情况，有两个本征函数 φ_Λ 和 $\varphi_{-\Lambda}$ 属于同一能量值，这两个函数在反射 s_y 下相互对换．此表示称为 ρ_Λ．表示 ρ_0^+, ρ_0^- 和 $\rho_\Lambda(\Lambda=1, 2, \cdots)$ 是群 $\mathscr{R}_2$ 仅有的不可约单值表示．

属于 $\Lambda=0^+, 0^-, 1, 2, 3, \cdots$ 值的能谱项用希腊字母 $\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi, \cdots$ 表征，这跟原子谱项所使用的拉丁字母

S, P, D, F, … 相对应。

对于绕 z- 轴的无穷小旋转 I_z, 有

$$I_z\varphi_\Lambda = -i\Lambda\varphi_\Lambda,$$

因此

$$L_z\varphi_\Lambda = iI_z\varphi_\Lambda = \Lambda\varphi_\Lambda.$$

这意味着：在 φ_Λ 状态，角动量分量 $\hbar L_z$ 的本征值为 $\hbar\Lambda$.

实际上分子并不是原子核不动的体系. 原子核与电子一样在运动. 体系由 $f+2$ 个运动粒子组成. 正如在 §5 中已经看到的，将重心取作新的坐标原点可使运动质点的数目缩减到 $f+1$. 这些运动质点是：f 个电子，它们对新坐标原点的坐标是 q_1, …, q_f; 以及"虚设的原子核"，此核在两真实原子核联线方向上距新原点的距离为 r. 这个虚设原子核的坐标今后称为 q_0.

新坐标系中的无自旋薛定谔方程是 §5 的方程(5.7). 方程左侧第三项在一级近似下可以略去，因为它比前一项小. 对于使坐标原点即重心保持不动的旋转和反射，此方程是不变的. 任一固定能级上的本征函数都构成一个矢量空间，它是对于旋转和反射的不可约子空间的直和. 我们来讨论这些子空间中的一个，它在旋转下按不可约表示 ρ_K 变换，这里 K 是一个整数. 子空间是由 $2K+1$ 个线性无关的函数

$$\psi^{(m)}(q_0, q_1, \cdots, q_f) \quad (m=K, K-1, \cdots, -K)$$

所生成. 此外，可以假定，函数 ψ 在反演

$$x'=-x, \; y'=-y, \; z'=-z$$

下乘以 $w=\pm1$.

从现在开始用 r 表征 $f+2$ 个变动质点问题中原子核间的可变距离，用 ρ 表征 r 的一个固定值，在计算绕固定核运动的电子的本征函数 φ 时就用到此 r 值.

我们必须回答的问题是.

1. 对固定核得出的本征函数 $\varphi_{\pm\Lambda}$ 和这 $f+1$ 个变动质点体系的本征函数 $\psi^{(m)}$ 之间有什么关系?

2. 函数 $\varphi_{\pm\Lambda}$ 的量子数 Λ 与函数 $\psi^{(m)}$ 的量子数 K, m, w 之间有什么关系?

3. 对原子核之间有固定距离 ρ 的分子得出的能量值 $E(\rho)$, 与 $f+2$ 个可任意变动的质点的薛定谔方程解出的能量值之间有什么关系?

旋转 R 使函数 $\psi^{(m)}$ 变换成由下式定义的新函数 $'\psi^{(m)}$:

$$'\psi^{(m)}(Rq_0,\ \cdots,\ Rq_f)=\psi^{(m)}(q_0,\ \cdots,\ q_f). \tag{35.1}$$

新函数 $'\psi^{(m)}$ 可以表示成如下的原始函数 $\psi^{(m)}$ 的线性组合:

$$'\psi^{(m)}(q)=\sum_g a_{gm}(R)\psi^{(g)}(q), \tag{35.2}$$

其中 $a_{gm}(R)$ 是在表示 ρ_K 中表达 R 的矩阵的矩阵元. 字母 q 代表宗量 $q_0,\ \cdots,\ q_f$. 我们可以随便用什么来代替这些宗量, 因为 (35.2) 是对于 q 的恒等式. 代入宗量 $Rq_0,\ \cdots,\ Rq_f$ 并考虑(35.1)式得出:

$$\psi^{(m)}(q_0,\ \cdots,\ q_f)=\sum a_{gm}(R)\psi^{(g)}(Rq_0,\ \cdots,\ Rq_f). \tag{35.3}$$

我们可以把任意旋转取作 R. 可将 R 选作使点 q_0 变换到在 z 轴上坐标为$(0,\ 0,\ r)$的新点 Q 的旋转. 当然, R 不能由点 q_0 唯一地确定. 假如 R 由任意方式 (当然与 q_0 点的位置有关) 选定, R 随后可用 $R_\gamma R$ 代替, 此处 R_γ 是绕 z 轴转 γ 角的旋转.

让我们选择使 q_0 变为 Q 的 R, 并将其代入 (35.3). 因 $Rq_0=Q$, 故得:

$$\psi^{(m)}(q_0,\ \cdots,\ q_f)=\sum_g a_{gm}(R)\psi^{(g)}(Q,\ Rq_1,\ \cdots,\ Rq_f). \tag{35.4}$$

因为 $Q=(0,\ 0,\ r)$只与一个坐标 r 有关, 函数

$$\psi_Q^{(g)}(q_1, \cdots, q_f) = \psi^{(g)}(Q, q_1, \cdots, q_f) \qquad (35.5)$$

包含的变量比原始函数 $\psi^{(m)}(q_0, \cdots, q_f)$ 的少两个. 将(35.5)代入(35.4), 则得出基本公式:

$$\psi^{(m)}(q_0, \cdots, q_f) = \sum_g a_{gm}(R)\psi_Q^{(g)}(Rq_1, \cdots, Rq_f). \quad (35.6)$$

借助于这个公式, 寻求一组在旋转下按表示 ρ_K 变换的一组函数 $\psi^{(m)}$ 的问题, 便简化成寻求一组少两个变量的函数 $\psi_Q^{(g)}$ 的较简单的问题.

(35.6)的右侧与点 Q 以及使 q_0 变为 Q 的旋转 R 有关. 左侧只与 $q_0 = R^{-1}Q$ 有关. 因此, 右侧的函数 $\psi_Q^{(g)}$ 不可能是完全任意的, 它们必须满足下面导出的条件.

在(35.6)中, 可以取绕 z 轴转 γ 角的旋转 R_γ 当作 R, R_γ 使 Q 变为自身. 在表示 ρ_K 中, 表达 R_γ 的矩阵 $A(R_\gamma)$ 是对角矩阵, 它的元素是:

$$a_{gg}(R_\gamma) = e^{-ig\gamma},$$

因而(35.6)变为:

$$\psi_Q^{(g)}(q_1, \cdots, q_f) = e^{-ig\gamma}\psi_Q^{(g)}(R_\gamma q_1, \cdots, R_\gamma q_f),$$

或

$$R_\gamma\psi_Q^{(g)}(R_\gamma q_1, \cdots, R_\gamma q_f) = e^{-ig\gamma}\psi_Q^{(g)}(R_\gamma q_1, \cdots, R_\gamma q_f),$$

如用 $q_1, \cdots, q_f$ 代替 $R_\gamma q_1, \cdots, R_\gamma q_f$, 则有

$$R_\gamma\psi_Q^{(g)} = e^{-ig\gamma}\psi_Q^{(g)}. \qquad (35.7)$$

(35.7)这个条件是充分的. 事实上, 如取满足(35.7)的关于 Q 和 $q_1, \cdots, q_f$ 的任意函数来代替 (35.3) 中的 $\psi_Q^{(g)}$, 并且计算 (35.6) 的右侧, 则得到的函数 $\psi^{(m)}$ 只与 $q_0 = R^{-1}Q$ 有关而与 R 无关. 因为如果用 $R_\gamma R$ 代替 (35.6) 右侧的旋转 R, 则得出:

$$\sum_g e^{-ig\gamma}a_{gm}(R)\psi_Q^{(g)}(R_\gamma Rq_1, \cdots, R_\gamma Rq_f)$$
$$= \sum a_{gm}(R)\psi_Q^{(g)}(Rq_1, \cdots, Rq_f),$$

即由(35.6)确定的函数 $\psi^{(m)}$ 保持不变。

现在我们来研究函数 $\psi_Q^{(g)}$ 在反射 s_y

$$x'=x,\ y'=-y,\ z'=z$$

下的行为．这个反射可以看作乘积 $R_y s$，这里 R_y 是绕 y-轴转 π 角的旋转：

$$x'=-x,\ y'=y,\ z'=-z,$$

而 s 是反演：

$$x'=-x,\ y'=-y,\ z'=-z.$$

为了根据基本公式(35.6)来计算 $\psi^{(m)}(sq_0,\ \cdots,\ sq_f)$，需要找出一个使 sq_0 变为 Q 的旋转．这样的旋转是 R_yR，因 R 使 sq_0 变为 sQ，R_y 使 sQ 变为 Q．因而有：

$$\psi^{(m)}(sq_0,\ \cdots,\ sq_f)=\sum_g a_{gm}(R_yR)\psi_Q^{(g)}(R_yRsq_1,\ \cdots,\ R_yRsq_f).$$

因为 $Rs=sR$ 和 $R_ys=s_y$，所以：

$$\begin{aligned}&\psi^{(m)}(sq_0,\ \cdots,\ sq_f)\\&=\sum_h\sum_g a_{gh}(R_y)a_{hm}(R)\psi_Q^{(g)}(s_yRq_1,\ \cdots,\ s_yRq_f).\end{aligned}\tag{35.8}$$

为了计算 $a_{gh}(R_y)$，需要研究表示 ρ_K 的基矢

$$v_g=\frac{u_1^{K+g}u_2^{K-g}}{\sqrt{(K+g)!(K-g)!}}$$

在 R_y 作用下如何变换．因为 R_y 使

$$u_1^{K+g}u_2^{K-g}\quad 变为\quad (-1)^{K-g}u_1^{K-g}u_2^{K+g}$$

(见 § 19)，所以有：

$$\begin{aligned}a_{gh}(R_y)&=(-1)^{K-g}\quad &(如\ h=-g),\\&=0 &(如\ h\neq -g).\end{aligned}$$

将此式代入(35.8)，得出：

$$\begin{aligned}&\psi^{(m)}(sq_0,\ \cdots,\ sq_f)\\&=\sum_h(-1)^{K+h}a_{hm}(R)\psi_Q^{(-h)}(s_yRq_1,\ \cdots,\ s_yRq_f).\end{aligned}\tag{35.9}$$

我们已假设函数 $\psi^{(m)}$ 具有反演特征数 w．情况正是这样，如

果式(35.9)等于 $w\cdot\psi^{(m)}$，即如果

$$(-1)^{K+h}\psi_Q^{(-h)}(s_yRq_1,\ \cdots,\ s_yRq_f)=w\psi_Q^{(h)}(Rq_1,\ \cdots,\ Rq_f),$$

或与此等价

$$(-1)^{K+g}\psi_Q^{(-g)}(s_yq_1,\ \cdots,\ s_yq_f)=w\psi_Q^{(g)}(q_1,\ \cdots,\ q_f),$$

或更简单一些

$$s_y\psi_Q^{(g)}=(-1)^{K+g}w\psi_Q^{(-g)}. \tag{35.10}$$

满足条件(35.7)和(35.10)的最简单的方法是假设只有两个函数 $\psi_Q^{(g)}$，即 $\psi_Q^{(\Lambda)}$ 和 $\psi_Q^{(-\Lambda)}$ 不为零，如 $g=0$，则只有一个函数 $\psi^{(0)}$ 不为零．在第一种情形($\Lambda>0$)，有一对函数:

$$\psi_Q^{(\Lambda)},\quad \psi_Q^{(-\Lambda)},$$

它们在轴旋转和反射下按表示 ρ_Λ 变换．在第二种情形，则有一个函数 $\psi_Q^{(0)}$，它在反射 s_y 下乘以因子 $(-1)^K w$． 从而有表示:

$$\rho_0^+\quad 如\quad (-1)^K=w,$$

$$\rho_0^-\quad 如\quad (-1)^K=-w.$$

我们将在§36证明，函数 $\psi_Q^{(g)}$ 在极佳的近似下可以取下列形式:

$$\psi_Q^{(g)}=f(r)\varphi_g(r,\ q_1,\ \cdots,\ q_f). \tag{35.11}$$

第一个因子 $f(r)$ 决定距离 r 在其平衡值附近的振动: $f(r)$ 是非谐振子微分方程的一个本征函数．第二个因子 $\varphi_g(g=\pm\Lambda)$ 决定各电子在两原子核周围的运动，假定原子核在空间是固定的．

量子数 Λ 和 K 的物理意义是容易弄清楚的． 如已看到，φ_Λ 是算符 L_z 的本征值为 Λ 的一个本征函数．因此，电子角动量 $\hbar L$ 在连接原子核轴线方向上分量的算符 $\hbar L_z$，在状态 φ_Λ 的本征值为 $\hbar\Lambda$(当然，在状态 $\varphi_{-\Lambda}$ 的本征值为 $-\hbar\Lambda$)．

另一方面，$\hbar K$ 是分子的总角动量. 在任何一个状态 $\psi^{(m)}$，算符 $\mathscr{L}^2$ 的本征值为 $K(K+1)$，$\hbar\mathscr{L}$ 的分量 $\hbar L_z$ 有本征值 $\hbar m$，这里 m 取从 K 到 $-K$ 的一切整数值. 确定总角动量的量子数 K 称为分子的转动量子数.

因为 $g=\pm\Lambda$ 只能取 K 和 $-K$ 之间的整数值，故有:

$$K\geqslant\Lambda.$$

由此得出，对于给定的 Λ 值，转动量子数只可取下列各值:

$$K=\Lambda,\ \Lambda+1,\ \Lambda+2,\ \cdots$$

怎样确定分子的一切可能状态呢?

首先使原子核固定在适当的距离 ρ，并确定电子可能的状态 φ_g. 能量相同的状态 $(\varphi_\Lambda,\ \varphi_{-\Lambda})$ 成对地出现. 函数 φ_Λ 和 $\varphi_{-\Lambda}$ 都是 § 36 将要导出的微分方程的本征函数. 任何状态的能量都是 ρ 的函数 $E(\rho)$. 对于稳定的分子，这个函数有一极小值，ρ 的实际值都在这个极小值附近（参看图 10）.

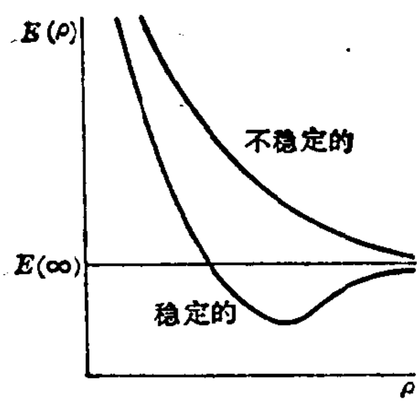


图 10　函数 $E(\rho)$

一旦知道函数 $E(\rho)$，决定振动的函数 $f(r)$ 的本征值问题就可以解（见 § 36）. 解与振动量子数 $v=1, 2, 3, \cdots$ 有关，也与转动量子数 K 有关，然而不同 K 值的能量值是差别不大的. 由此得出，对于每一个 Λ 和每一个 v，紧靠一起的诸能级组成一个能带. 每个能带的各能级由它们的转动量子数 $K=\Lambda,\ \Lambda+1,\ \Lambda+2$ 等等而相互区别.

由普遍的群理论的讨论已经导出关于原子的量子数 L 和 w 的选择定则. 当然，对 K 和 w 应有相同的定则:

$$\begin{cases} K \to K-1,\ K,\ K+1 \quad (0\to 0 \text{ 除外}), \\ w \to -w. \end{cases} \tag{35.12}$$

为了导出 Λ 的选择定则，我们要同时讨论电子和原子核电矩的矩阵元. 容易看出，由于原子核运动缓慢，它的贡献很小，因而可以只限于考虑电子. 我们必须用 $X=\sum ex_\nu$, Y, Z 各算符去乘本征函数(35.6)，并将乘积表示成本征函数(35.6)之和. 结果是一个 q_0 的恒等式应该成立，特别对于 $q_0=Q$. 在此情形下，可以取 R 为单位元，于是(35.6)化为:

$$\psi^{(m)}(Q,\ q_1,\ \cdots,\ q_f)=\psi_Q^{(g)}(q_1,\ \cdots,\ q_f),\quad \text{如 } m=g=\pm\Lambda;$$
$$=0,\qquad \text{其他情形.}$$

我们讨论 $g=+\Lambda$ 的情形；$g=-\Lambda$ 的情形可以同样论述. 在转动 R_γ 作用下，函数 $\psi_Q^{(\Lambda)}$ 乘以 $e^{-i\Lambda\gamma}$, 函数

$$(X+iY)\psi_Q^{(\Lambda)},\ (X-iY)\psi_Q^{(\Lambda)},\ Z\psi_Q^{(\Lambda)}$$

分别乘以 $\qquad e^{-i(\Lambda+1)\gamma},\ e^{-i(\Lambda-1)\gamma},\ e^{-i\Lambda\gamma}.$

因此，在这些乘积的展开式中，只能出现有

$$\Lambda'=\Lambda+1,\ \Lambda \quad \text{或} \quad \Lambda-1$$

的各项 $\varphi_Q^{\Lambda'}$. 同样，如 Λ 为 0^+, 则 $(X\pm iY)\psi_Q^{(0)}$ 和 $Z\psi_Q^{(0)}$ 的展开式只包含 $\Lambda'=1$ 或 0^+ 的各项. 又如 Λ 为 0^-, 我们只得到 $\Lambda'=1$ 或 0^- 的各项. 因此 Λ 的选择定则是:

$$\Lambda\to\Lambda+1 \quad \text{或} \quad \Lambda \quad \text{或} \quad \Lambda-1,$$

但 $0^+\to 0^-$ 和 $0^-\to 0^+$ 都不成立.

注意，在 $0^+\to 0^+$ 和 $0^-\to 0^-$ 情形，量子数 K 必须跃迁至 $K-1$ 或 $K+1$, 因为否则 $w\to -w$ 的选择定则将被违反.

§36 转动能级

在 §35 我们已经讲到，在相当好的近似下，可以假定函数 $\varphi_Q^{(g)}$ 是乘积(35.11):

$$\psi_Q^{(g)}=f(r)\varphi_g(r,\ q_1,\ \cdots,\ q_f);$$

式中 $f(r)$ 是振子问题的本征函数，而两个函数 $\varphi_g(g=\pm\Lambda)$ 是 f 个电子在固定核周围运动的薛定谔方程的解.

为了证明这个论断，我们回到分子的波动方程. 在§5 已经说明，如何得出一组粒子相对于其重心运动的波动方程. 得到的方程 (5.9) 对分子和原子一样有效. 然而现在的粒子数是 $f+2$，而不是 $f+1$，因此应有：

$$\left\{-\sum_1^{f+1}\frac{\hbar^2}{2\mu_\alpha}\Delta'_\alpha+\frac{\hbar^2}{2M}\left(\sum_1^{f+1}\frac{\partial}{\partial q'_\alpha}\right)^2+U\right\}\psi=E\psi,$$

q'_α 是第二个核和电子对于重心 q_0 的相对坐标，M 是分子的总质量.

在第二项中，和是从 1 取到 $f+1$，它乘以 $\dfrac{\hbar}{i}$ 是第二个核以及电子的动量之和的算符. 由于因子 $\hbar^2/2M$ 很小，电子的动量可以略去，于是求和恰好化为 $\alpha=1$ 一项，这一项可以与第一个和的头一项合并. 因而得到简化的方程：

$$\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1}+\frac{\hbar^2}{2M}\right)\Delta'_1-\sum_1^{f+1}\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta'_\alpha+U\right\}\psi=E\psi.$$

在同样的近似下，可以认为整个分子的重心与原子核的重心相重合，而且 M 可用 $\mu_0+\mu_1$ 代替. 我们可以引入矢量 $q^*=q_1-q_0$ 的三个分量作为新坐标来代替差：

$$q'_1=q_1-q_0=q_1-\frac{\mu_0q_0+\mu_1q_1}{\mu_0+\mu_1}=\frac{\mu_0}{\mu_0+\mu_1}(q_1-q_0).$$

于是方程简化成：

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M^*}\Delta^*-\sum_1^{f+1}\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta'_\alpha+U\right\}\psi=E\psi,$$

M^* 是虚设质量 (fictitious mass)：

$$M^*=\frac{\mu_0\mu_1}{\mu_0+\mu_1}.$$

回到原来的记号，可给电子以标数1到f，并用q_0和Δ_0代替q^*和Δ^*，则得出：

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M^*}\Delta_0-\sum_1^f\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\alpha+U\right\}\psi=E\psi. \qquad (36.1)$$

我们必须在此基本方程中，用式(35.6)

$$\psi^{(m)}=\sum_g a_{gm}(R)\psi_Q^{(g)}(Rq_1, \cdots, Rq_f) \qquad (36.2)$$

代替ψ.

主要问题是计算(36.1)中的第一项. 必须计算$\Delta_0\psi^{(m)}$. 如在§6那样，对于q_0，可以引入极坐标r, θ, φ，并写出：

$$\Delta_0=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}D_0,$$

这里D_0只作用在θ和φ上. 头两项不存在困难：它们不作用于R，而只作用于r，这表明在(36.2)右侧它们只作用于$\psi_Q^{(g)}$. 于是剩下的只是计算$D_0\psi^{(m)}$.

根据(8.6)，算符D_0可写成：

$$D_0=-\mathscr{L}_0^2=-(L_{0x}^2+L_{0y}^2+L_{0z}^2).$$

直接计算$-\mathscr{L}_0^2\psi^{(m)}$并不容易，因为(36.2)的右侧与$\theta$和$\varphi$的关系稍为复杂一些. (36.2)的右侧出现旋转$R$，它使$q_0$点变到$Q$所在球上的北极$Q=(0, 0, \rho)$. 可以选绕垂直于$0Qq_0$平面的轴线转$\theta$角的旋转作为$R$，但是这个转动对$\theta$和$\rho$取微商却不是一件容易的事.

由于这个原因，我们引入总角动量$\mathscr{L}$，它的分量是：

$$L_x=L_{0x}+L_{1x}+\cdots+L_{fx}, \text{ 等等},$$

以及电子的角动量$\mathscr{L}'$，其分量为：

$$L'_x=L_{1x}+\cdots+L_{fx}, \text{ 等等}.$$

可以注意到，L_x与L'_x对易，同样L_y与L'_y和L_z与L'_z都对易. 因此有：

$$-D_0=\mathscr{L}_0^2=(\mathscr{L}-\mathscr{L}')^2=\mathscr{L}^2-2\mathscr{L}'\cdot\mathscr{L}+\mathscr{L}'^2. \quad (36.3)$$

在状态 $\psi=\psi^{(m)}$，分子的总角动量是 $\hbar K$，因此有：

$$\mathscr{L}^2\psi=K(K+1)\psi.$$

算符 $\mathscr{L}'^2$ 只作用于电子． 乘积 $\rho^{-2}\mathscr{L}'^2$ 与算符 $\Delta_1, \cdots, \Delta_f$ 的数量级相同，但在(36.1)中，它们与因子 $\hbar^2/2M^*$ 一起出现，$\hbar^2/2M^*$ 最大也不超过 (36.1) 的其他各项中的因子 $\hbar^2/2\mu$ 的千分之一． 因此在第一级近似下，$\mathscr{L}'^2$ 项可以略去． 细致的分析表明，(36.3) 的中间项 $-2\mathscr{L}\mathscr{L}'$ 与最后一项 $\mathscr{L}'^2$ 有相同的数量级，因此两项都可略去． 在此近似下，(36.1)化为：

$$\frac{\hbar^2}{2M^*}\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{K(K+1)}{r^2}\right)\psi$$
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_1^f\Delta_a\psi+U\psi=E\psi. \quad (36.4)$$

现在让我们转向 § 35 中的基本方程(35.6)：

$$\psi^{(m)}(q_0, \cdots, q_f)=\sum_g a_{gm}(R)\psi_Q^{(g)}(Rq_1, \cdots, Rq_f). \quad (36.5)$$

这个函数 $\psi^{(m)}$ 必须满足微分方程 (36.4)． 在这个微分方程中，不再出现对 θ 和 φ 的微商：θ 和 φ(因而 R) 可以看作是常数． 因此如果右侧的函数 $\psi_Q^{(g)}$ 满足该微分方程，则对于从 K 到 $-K$ 的一切 m 值，左侧的函数 $\psi^{(m)}$ 也能满足；反之亦然． 于是可以取任意一组 $2K+1$ 个函数当作 $\psi_Q^{(g)}$，这些函数满足(36.4)，并有恰当的变换性质(35.7)和(35.10)：

$$\begin{cases} R_\gamma\psi_Q^{(g)}=e^{-ig\gamma}\psi_Q^{(g)}, \\ s_y\psi_Q^{(g)}=(-1)^{K+g}w\psi_Q^{(-g)}. \end{cases} \quad (36.6)$$

特别是，可以设函数 $\psi_Q^{(g)}$ 中只有两个不为零． 这两个函数

$$\psi_Q^{(\pm\Lambda)}(Rq_1, \cdots, Rq_f)$$

对任意确定的 R 值都必须满足 (36.4)． 特别是，可以选 R

为单位元，于是得到应满足微分方程(36.4)的一对函数:

$$\psi_Q^{(\pm\Lambda)}(q_1, \cdots, q_f).$$

当然，只讨论一个函数 $\psi_Q^{(\Lambda)}$ 就够了，另一个可以经过反射 s_y 从它得到.

(36.4)的物理意义如下．消除了核旋转:核沿 z-轴上下运动，它们共同的重心是坐标原点．每个核在其平衡位置附近振动．由于旋转“离心力”，在哈密顿量中出现下列一项:

$$\frac{\hbar^2}{2M^*}\frac{K(K+1)}{r^2}. \tag{36.7}$$

应用微扰理论可以得到更好的近似:本征函数 $\psi^{(m)}$ 仍可保留，但是能量值与(36.4)得出的第一级近似略有差别．修正值 E 可以与 Λ 有关．在本书的德文版中，用

$$\frac{\hbar^2}{2M^*}\frac{K(K+1)-\Lambda^2}{r^2} \tag{36.8}$$

代替(36.7)那一项，得出粗略近似的修正．然而我不知道这个近似有多好.

现在尝试利用形如

$$\psi=f(r)\varphi(r, q_1, \cdots, q_f) \tag{36.9}$$

的乘积来代替 ψ，以便求出(36.4)的一个近似解，φ 是 f 个电子的薛定谔方程的一个解，这些电子在固定于 z 轴上相距为 r(或 ρ)的原子核周围运动．此薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_1^f \Delta_\alpha\varphi+U\varphi=E(r)\varphi. \tag{36.10}$$

在解此方程时，可以用固定值 ρ 来代替变量 r，但是应该记住，此方程的解 φ 不仅与 $q_1, \cdots, q_f$ 有关，而且也与 r 有关.

如果将 $\psi=f(r)\varphi$ 代入(36.4)，算符

$$-\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

不仅要作用到第一个因子 f 上，也要作用到第二个因子 φ 上. 这就给出形如下面的项:

$$-2f_r\varphi_r-f\varphi_{rr}-\frac{2}{r}f\varphi_r.$$

然而它们还要乘以很小的因子 $\hbar^2/2M^*$. 因为 M^* 比 μ 大，这些项可以略去. 于是方程(36.4)化为:

$$\frac{\hbar^2}{2M^*}\left(-f_{rr}-\frac{2}{r}f_r+\frac{K(K+1)}{r^2}f\right)\varphi$$
$$+f(r)\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum\Delta_\alpha\varphi+U\varphi\right)=Ef\cdot\varphi.$$

由于 (36.10) 左边第二项可用 $f(r)E(r)\varphi$ 代替，故得关于 f 的微分方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M^*}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+E(r)\right.$$
$$\left.+\frac{\hbar^2}{2M^*}\frac{K(K+1)}{r^2}\right)f=Ef. \qquad (36.11)$$

方程(36.11)的形状与直线上运动的质点在势能为

$$U(r)=E(r)+\frac{\hbar^2}{2M^*}\frac{K(K+1)}{r^2} \qquad (36.12)$$

的力作用下振动的薛定谔方程的形状一样. 只有当函数 $U(r)$ 具有小于它在无穷远处之值 $U(\infty)$ 的极小值时，才可能有稳定的分子. (36.12)中的主项 $E(r)$，恰好就是由距离为 r 的两个固定核和 f 个电子组成的体系的能量. 当 $r\to0$，能量 $E(r)$ 趋于无穷大; 当 $r\to\infty$，能量趋于两个分离的原子或离子的能量 $U(\infty)$(见图 10). (36.12)右侧的第二项来源于原子核旋转的“离心力”. 更佳的能量值 E 可以用微扰理论求出，即令函数 $\psi^{(m)}$ 保持不变，并由原来精确的哈密顿量计算

$\langle H\psi^{(m)}, \psi^{(m)}\rangle$. 然而，由于函数 $\psi^{(m)}$ 的普遍形状和行为比 E 的精确值更为重要，微扰理论的这一应用就无重要意义. 此外，在哈密顿量中略去的项与未略去项之比的数量级为 (μ/M)，而且无论怎样也不能准确地知道函数 $E(r)$，故对略去各项的更好的近似看来是无意义的.

总之，为了得出分子本征函数的有用的近似，我们需要采取下列步骤:

首先，求解电子本征函数的微分方程(36.10). 这些电子在相距为 r 的固定核附近运动. 这是最难的一步，它给出一对本征函数 $\varphi^{(\pm\Lambda)}$ 和一个能量函数 $E(r)$.

其次，对于核振动求解(36.11)的本征值问题，并构造积:

$$\psi_Q^{(g)}=f(r)\varphi^{(g)}(r, q_1, \cdots, q_f) \quad (q=\pm\Lambda).$$

第三，用(36.2)计算分子的本征函数 $\psi^{(m)}$:

$$\psi^{(m)}=\sum_g a_{gm}(R)\psi_Q^{(g)}(Rq_1, \cdots, Rq_f).$$

现在我们细致地考察振动问题 (36.11) 的本征函数 $f(r)$ 和它的本征值 E. 令 Λ 和 $\varphi^{(\Lambda)}$ 保持固定. 如函数 $E(r)$ 有一个小于 $E(\infty)$ 的极小值，如图 10 所示，就会有有限个或无限个本征值 $E_v(v=1, 2, 3, \cdots)$，数 v 称为振动量子数. 能量 E_v 不但与 v，也与决定 (36.11) 中第三项的转动量子数 K 有关；于是可以把 E_v 写成 $E_v(K)$. 如果 K 取 Λ, $\Lambda+1$, $\Lambda+2$, $\cdots$ 诸值，(36.11) 的第三项不会有太大的变化. 只要 K 不太大，则:

$$\frac{\hbar^2}{2M^*}\frac{K(K+1)}{r^2}.$$

这一项从任何一个 K 到下一个 $K+1$ 的变化，通常是小于一个振动项 E_v 到下一个 E_{v+1} 的变化. 因此对每一固定值 v，都有一紧密靠近的转动能级序列:

$$E_v(\Lambda),\ E_v(\Lambda+1),\ E_v(\Lambda+2),\ \cdots$$

现在我们看这种情况为发射光谱或吸收光谱造成怎样的后果．假设电子组态由一状态 φ 跃迁至另一状态 φ'．与此同时，振动量子数 v 可跃迁至 v'．至于 K，有几种可能的 K 和 K'，它们给出一些吸收线或发射线，所有这些线分属于 K 和 K' 的不同值，但是都属于同一个 φ 到 φ' 和 v 到 v' 的跃迁．它们密集起来形成一个带．对于 K，选择定则为：

$$K \to K-1 \quad \text{或}\ K\ \text{或}\ K+1,$$

因此，带由三支组成：

P 支	$K \to K+1$,
Q 支	$K \to K$,
R 支	$K \to K-1$.

箭头适用于发射线；对吸收线箭头应反转．如始末态都是 Σ-态（即 $\Lambda=0^+$ 或 0^-），K 应跃迁至 $K+1$ 或 $K-1$（见 § 35 末），Q 支就不再出现．

如考虑电子的自旋，就要产生新的复杂问题，这里对此不作讨论．我只指出，如果初态从而也有末态的自旋量子数均为零，则情况并不复杂．所有的谱项仍然是单项．如果有自旋，并且只要多重项的裂距小于相邻的转动谱项间的距离①，自旋就可当做小的微扰处理，转动量子数为 K 和自旋为 S 的每一谱项分裂为多重项．正如 § 27 中所述，多重项中的每一项用量子数 J 表征，其取值为：

$$J = K+S,\ K+S-1,\ \cdots,\ |K-S|.$$

§ 37　两个全同核的情形

如分子的两个核有相等的电荷，则 § 35 讨论过的二中心

① 对于象 H_2 一类的轻分子以及所有的 Σ- 项就是这种情况．

问题具有另一种对称性：对重心进行反演 s

$$x'=-x,\ y'=-y,\ z'=-z$$

时，将它变换成其自身. 反演 s 跟轴旋转群以及反射的所有操作都对易. 如果 s 作用在无自旋的电子本征函数 $\varphi(q)$ 上，则这些函数将乘以因子 $\varepsilon=\pm1$. 这在考虑到自旋时仍然有效，因为纯自旋函数在 s 作用下保持不变.

我们知道，函数 φ 是以具有相等能量的 φ_Λ，$\varphi_{-\Lambda}$ 成对出现的. 如 φ_Λ 属于某个 ε 值，即如

$$s\varphi_\Lambda=\varepsilon\varphi_\Lambda,$$

则 $\varphi_{-\Lambda}=s_y\varphi_\Lambda$ 属于同一个 ε，因为

$$s(s_y\varphi_\Lambda)=s_ys\varphi_\Lambda=s_y\varepsilon\varphi_\Lambda=\varepsilon(s_y\varphi_\Lambda).$$

$\varepsilon=+1$ 或 -1 的各谱项通常表征如下：

$$\varepsilon=+1:\ \Sigma_g,\ \Pi_g,\ \Delta_g,\ \cdots:\text{“偶项”},$$

$$\varepsilon=-1:\ \Sigma_u,\ \Pi_u,\ \Delta_u,\ \cdots:\text{“奇项”}.$$

如反射 s 乘以绕 z 轴(原子核连线)的 $180°$ 旋转，则得到对 xy 平面的反射：

$$sR_z=R_z\cdot s=s_z.$$

可以看出，函数 $\varphi_{\pm\Lambda}$ 在反射下乘以 $(-1)^\Lambda\varepsilon$. 在下面，我们将不使用这种反射，因为用反演 s 可得出较简单的公式.

如果相等电荷（或原子序数）的原子核还有相同的质量，则自由运动分子的微分方程在原子核交换（也就是用 $-q_0$ 代替 q_0）时也是不变的. 整个体系的本征函数 ψ 可以是对称的或反对称的，即如用 $-q_0$ 代替 q_0，则 ψ 应乘以 $\chi=+1$ 或 $\chi=-1$. 现在来推导 ε 和 χ 之间的关系式.

如同时进行原子核的置换($q_0\to-q_0$)和整个体系的反演 s($q_0\to-q_0$, $q_1\to-q_1$, 等等)则得到变换：

$$q_1\to-q_1,\ \cdots,\ q_f\to-q_f,$$

即反演 s 只作用于电子. 在此变换下, 本征函数乘以 $w\cdot\chi$. 如原子核固定, 这仍然有效, 即函数 $\varphi_{\pm\Lambda}$ 仍乘以 $w\cdot\chi$, 因此有:

$$\varepsilon=w\cdot\chi. \tag{37.1}$$

对于对称性特征数 χ, 有选择定则 $\chi\rightarrow\chi$, 因为如果 ψ 在核坐标中是对称的或反对称的, 则 $X\psi$, $Y\psi$ 和 $Z\psi$ 也是如此. 与原子情形一样, 也有 $w\rightarrow-w$, 因此 ε 的选择定则为:

$$\varepsilon\rightarrow-\varepsilon,$$

即: 偶谱项只与奇谱项合并, 反之亦然.